

Darstellung und ESR-spektroskopische
Untersuchung von Hydrazonyloxiden
und verwandten Systemen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

INGRID LOTZ
aus Koblenz/Rhein

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von Hydrazonyloxiden und verwandten Systemen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

INGRID LOTZ

aus Koblenz/Rhein

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg

als Dissertation angenommen am: 8.12.1976

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.1976

Berichterstatter: Prof.Dr.H.G.Aurich

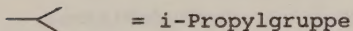
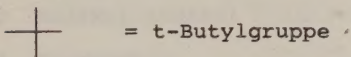
Mitberichterstatter: Prof.Dr.A.Berndt

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit einfach unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern und im Text wurden folgende Abkürzungen verwandt:



Ar = aromatischer Rest

Ph oder ϕ = Phenylrest

GLIEDERUNG

	Seite
A Einleitung	1
B Acyclische Hydrazonyloxide	5
B 1 Benzaldehydhydrazonyloxide mit freier ortho-Position	5
B 1.1 Darstellung	7
B 1.2 Analyse der ESR-Spektren	12
B 1.3 Spindichteverteilung (Rechnungen nach McLachlan)	17
B 1.4 Diskussion	25
B 2 Radikalreaktionen	26
B 2.1 Spin-trap Reaktionen	27
B 2.2 Radikal-Radikal Reaktionen	37
B 2.3 Diskussion	40
B 3 Benzaldehydhydrazonyloxide mit Elektronen-acceptorsubstituenten	42
B 3.1 Darstellung	43
B 3.2 ESR-Spektren	44
B 4 Ortho-substituierte Benzaldehydhydrazonyle	44
B 4.1 Darstellung	45
B 4.2 Analyse der ESR-Spektren	46
B 4.3 Diskussion (Spindichteberechnungen)	49
B 5 Ketonhydrazonyloxide	53
B 5.1 Keton-N ¹ -phenylhydrazonyloxide	53

B 5.1.1	Darstellung	53
B 5.1.2	ESR-Spektren	56
B 5.1.3	Diskussion	61
B 5.1.4	Spindichteberechnungen	63
B 5.2	Keton-N ¹ -t-butylhydrazonyloxide	64
B 5.2.1	Darstellung	64
B 5.2.2	ESR-Spektrum und Diskussion	66
B 6	Zusammenfassende Diskussion	67
C	Cyclische Hydrazonyloxide	70
C 1	Versuche zur Darstellung des 3-Methyl-indazolyl-1-oxids	71
C 2	Pyrazolyl-1-oxide	73
C 2.1	Darstellung der 1-Hydroxypyrazol-2-oxide	73
C 2.2	Darstellung der 1-Hydroxypyrazole	74
C 2.3	Oxidation der 1-Hydroxypyrazole	74
C 2.4	ESR-Spektren	76
C 2.5	Diskussion (Spindichteberechnungen)	83
C 3	Pyrazolyl-1.2-dioxide	79
C 3.1	Darstellung	80
C 3.2	ESR-Spektren	80
C 3.3	Diskussion (Spindichteberechnungen)	83
C 3.4	Umwandlung von 3.5-Diphenyl-4-methyl-pyrazolyl-1.2-dioxid	84
C 4	Vergleichende Diskussion des Pyrazolyl-1-oxids und der Pyrazolyl-1.2-dioxide	84
D	Zusammenfassung	87

E	Tabellenanhang	91
F	Experimenteller Teil	96
1.	Vorbereitungen	96
2.	Darstellung der Benzaldehydhydrazonyl- oxide	97
2.1	Darstellung der Dimeren	97
2.1.1	1.2-Diphenyläthylen-bis-NNO-azoxy- benzol <u>13a</u>	97
2.1.2	1.2-Di(3.5-di-t-butyl)phenyläthylen- bis-NNO-azoxybenzol <u>13b</u>	97
2.1.3	1.2-Di(p-t-butyl)phenyläthylen-bis- NNO-azoxybenzol <u>13c</u>	98
2.1.4	1.2-Diphenyl-di-deuteroäthylen- bis-NNO-azoxybenzol <u>13d</u>	99
2.1.5	1.2-Di(pentadeutero)phenyläthylen- bis-NNO-azoxybenzol <u>13e</u>	100
2.1.6	1.2-Di(p-Fluor)phenyläthylen-bis- NNO-azoxybenzol <u>13f</u>	101
2.1.7	1.2-Di(2-methyl)phenyläthylen-bis- NNO-azoxybenzol <u>44a</u>	101
2.1.8	1.2-Di(2.4.6-trimethyl)phenyläthylen- bis-NNO-azoxybenzol <u>44b</u>	102
2.1.9	1.2-Di(2.4.6-trimethoxy)phenyläthylen- bis-NNO-azoxybenzol <u>44c</u>	103
2.1.10	1.2-Di(p-cyano)phenyläthylen-bis- NNO-azoxybenzol <u>42a</u>	103
2.1.11	1.2-Di(p-carboxy)phenyläthylen-bis- NNO-azoxybenzol <u>42b</u>	104
2.2	Erzeugung der Radikale	105

3.	Darstellung der Ketonhydrazonyloxide	106
3.1	Acetophenon-N ¹ -phenylhydrazonyl-oxid <u>47a</u>	106
3.2	Phenyl-t-butylketon-N ¹ -phenylhydrazonyl-oxid <u>47b</u>	106
3.3	Benzophenon-N ¹ -phenylhydrazonyloxid <u>47c</u>	107
3.4	1-Adamantylmethylketon-N ¹ -phenylhydrazonyloxid <u>47d</u>	107
3.5	t-Butyl-i-propylketon-N ¹ -phenylhydrazonyloxid <u>47e</u>	107
3.6	t-Butylphenylketon-N ¹ -t-butylhydrazonyl-oxid <u>59</u>	108
4.	Spin-trap Reaktionen	108
4.1	Reaktion von <u>10a</u> mit Nitrosobenzol	108
4.2	Reaktion von <u>10a</u> mit Nitronen	109
4.3	Perkins-Versuch	109
5.	Darstellung des 1.1'-Diazo-3-methylindazols <u>72</u>	110
6.	Darstellung des 3.5-Diphenyl-4-methylpyrazolyl-1-oxids <u>76b</u>	111
7.	Darstellung der Pyrazolyl-1.2-dioxide <u>77</u>	111
8.	Ausgangsverbindungen	113
G	Literaturverzeichnis	114

A Einleitung

Aminyloxide sind bereits seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ^{1,2)}. Während zunächst vor allem die Darstellung stabiler Radikale (z.B. der Di-t-alkylaminyloxide) im Vordergrund stand, richtete sich das Interesse in den letzten Jahren auch auf Aminyloxide mit konjugierten π -Systemen in Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum. In diesem Zusammenhang sei besonders auf die in Tabelle 1 aufgeführten Aminyloxide 1 verwiesen.

	A=B	
1a	$-N=C<$	
1b	$-N=N-$	
1c	$>C=C<$	$A=B-N-R$
1d	$O=C<$	$\begin{array}{c} \\ O \end{array}$
1e	$O=N-$	<u>1</u>

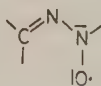
Tabelle 1

Die Radikale 1 waren besonders interessant, da sich hier das ungepaarte Elektron nicht nur an der Aminyloxidfunktion aufhält, sondern in die Nachbargruppe delokalisieren kann. Die Analyse der ESR-Spektren solcher Verbindungen führt zu Kenntnissen über die Spindichteverteilung in den Aminyloxiden und erlaubt somit Aussagen über die Konformation und elektronische Struktur des jeweiligen Radikals.

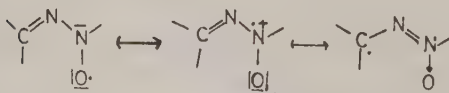
Die unter 1a genannten Amidinyloxide wurden vor allem von H.G.Aurich untersucht ³⁻⁷⁾. Die Oxidation der entsprechenden

Nitrone führt in der Regel zu Radikalen, die über mehrere Stunden stabil sind. Demgegenüber sind acyclische Aminyloxide des Typs 1b nicht bekannt; alle Versuche zum Nachweis dieser Radikale schlugen bisher fehl ^{4,8)}. Für Vinylaminyloxide 1c sind in der Literatur verschiedene Beispiele angegeben ⁹⁻¹²⁾, allerdings ist die Stabilität der Radikale oft durch starke Verdrillung erzwungen. Aminyloxide mit benachbarten Acyl-^{4,13)} oder Nitrosogruppen ¹⁴⁾ sind ebenfalls in der Literatur erwähnt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Aminyloxiden, die in Nachbarschaft zur Aminyloxidgruppe eine C=N -Gruppierung tragen.

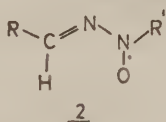


Diese Radikale werden wegen ihrer Verwandtschaft zu den Hydrazonen im folgenden "Hydrazonyloxide" genannt. In diesen Radikalen sollte eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Nachbargruppe möglich sein. Folgende mesomere Grenzformen sind denkbar:



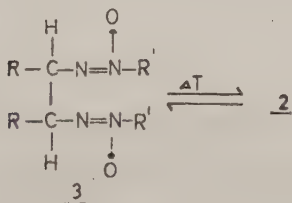
Um festzustellen, inwieweit eine Delokalisierung in die Nachbargruppe stattfindet, sollten sterisch ungehinderte

Hydrazonyloxide 2 hergestellt werden, die am β -Kohlenstoffatom ein Proton tragen. Die Spindichte Verteilung dieser Radikale soll vergleichend mit der von Vinyl- und Amidinyloxiden diskutiert werden.

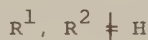
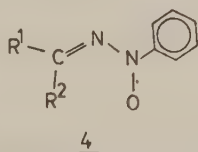


Sterisch wenig gehinderte Vinylaminyloxide 1c verfügen am β -Kohlenstoff über eine hohe Spindichte und sind in dieser Position außerordentlich reaktiv ¹⁵⁾. Da für Hydrazonyloxide ein ähnliches Verhalten möglich erscheint, sollte ihre Reaktivität anhand von verschiedenen Radikalreaktionen überprüft werden. Zugleich sollte die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Spindichte Verteilung und Reaktivität in diesen Radikalen überprüft werden.

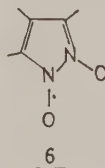
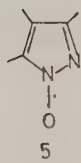
Erste Hinweise auf Radikalreaktionen von 2 gaben die Untersuchungen von Woodward und Wintner ¹⁶⁾, die zeigen konnten, daß die Verbindungen 3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ -(4), $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4-(\text{Br})$) mit den Radikalen 2 in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen. Bei Raumtemperatur liegt weitgehend das Dimere vor. Die reversible Dimerisierung von 2 findet hier unter C-C-Verknüpfung statt.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll weiter untersucht werden, wie die Spindichte-Verteilung der Hydrazone-Oxide 4 durch die Substituenten R^1 und R^2 beeinflusst wird. Daher sollen verschiedenartig substituierte Hydrazone-Oxide 4 hergestellt und ESR-spektroskopisch vermessen werden.



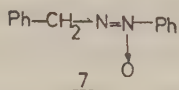
Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit cyclischen Vertretern der untersuchten Aminyloxide. Durch Fixierung der Hydrazone-Oxidgruppe in einem Fünfring sollten die Pyrazolyl-1-oxide 5 erhalten werden. Ihre ESR-Spektren sollten Aussagen über die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Fünfring erlauben. Neben den Pyrazolyl-1-oxiden 5 werden erstmals auch Pyrazolyl-1.2-dioxe 6 beschrieben und ihre Spindichte-Verteilung diskutiert.



B Acyclische Hydrazonyloxide

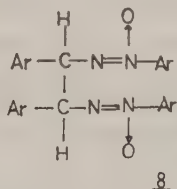
B 1 Benzaldehydhydrazonyloxide mit freier ortho-Position

Bergmann, Ulpts und Witte ¹⁷⁾ berichteten 1923 über ein Oxidationsprodukt 7 des Benzaldehydphenylhydrazons, das bei der Umsetzung mit Persäure erhalten wurde.



Verschiedene Arbeitsgruppen beschäftigten sich in der Folge mit diesem "Benzaldehydhydrazonyloxid", das in der Literatur kurz "Bergmann-Oxid" genannt wurde. Es erschienen eine Reihe von Veröffentlichungen ¹⁸⁻²³⁾, die sich mit Struktur und Reaktionen dieses "Bergmann-Oxids" und seiner zumeist halogensubstituierten Analogen auseinandersetzten.

Woodward und Wintner ¹⁶⁾ konnten 1969 mit Hilfe von ¹H-NMR-Daten zeigen, daß Oxidationsprodukte der Benzaldehydphenylhydrazone nicht die bisher angenommene Struktur 7 besitzen, sondern als Dimere 8 erhalten werden.

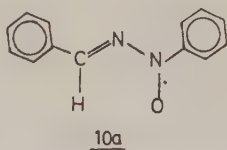


Mit dem ESR-spektroskopischen Nachweis des entsprechenden Radikals 9 im Falle eines halogensubstituierten Derivats

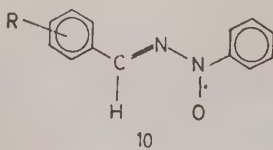
konnten sie nachweisen, daß die Dimeren 8 mit den Radikalen 9 in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen.



Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Aminyloxiden mit konjugierten π -Systemen wurde die unsubstituierte Verbindung 10a von W.Weiss ESR-spektroskopisch vermessen. Das ESR-Spektrum von 10a war aber außerordentlich linienreich und ließ eine genaue Interpretation nicht zu. Lediglich die Kopplungskonstante des Aminyloxidstickstoffs konnte mit ungefähr 9,8 G angegeben werden.



Da eine Analyse des ESR-Spektrums des Hydrazoneoxyloxids 10a nicht ohne weiteres möglich war, stellte sich zunächst die Aufgabe, das ESR-Spektrum durch Einführung geeigneter Substituenten zu vereinfachen. Die ESR-Daten der Radikale des Typs 10 sollten dann auch eine Interpretation des Spektrums von 10a erlauben und somit Aufschlüsse über die Spindichteverteilung in solchen Hydrazoneoxyloxiden geben.

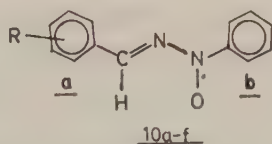


(Der systematische Name des Radikals 10a lautet: N¹-Phenyl-N²-benzylidenhydrazyl-N¹-oxid; der Einfachheit halber werden die Radikale kurz Hydrazonyloxide genannt.)

B 1.1 Darstellung

B 1.1.1 Allgemeiner Reaktionsweg

Um die gewünschte Vereinfachung der ESR-Spektren zu erreichen, wurde in den Verbindungen 10a-f der Benzylidenrest verschieden substituiert. Als geeignete Substituenten bieten sich hier vor allem die t-Butylgruppe und Deuteriumatome an.

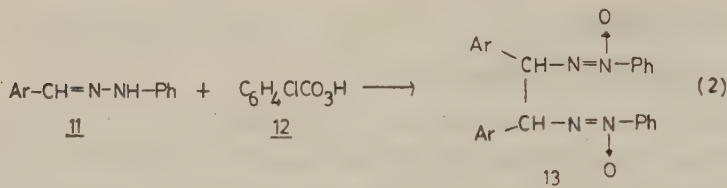


	Arylrest
<u>10a</u>	C ₆ H ₅
<u>10b</u>	C ₆ H ₃ -(C(CH ₃) ₃) ₂ -3.5
<u>10c</u>	C ₆ H ₄ -(C(CH ₃) ₃) ₄
<u>10d</u>	C ₆ H ₅ / CD statt CH
<u>10e</u>	C ₆ D ₅
<u>10f</u>	C ₆ H ₅ -F-4

Tabelle 2

Die Darstellung der Radikale 10a-f erfolgte in allen Fällen

über die Umsetzung der entsprechenden Benzaldehyde mit Phenylhydrazin in wässrigem Äthanol ²⁵⁾. Die Phenylhydrazone 11 werden dann bei Zimmertemperatur mit m-Chlorperbenzoesäure 12 in Äther zu den dimeren Azoxyverbindungen 13a-f oxidiert.



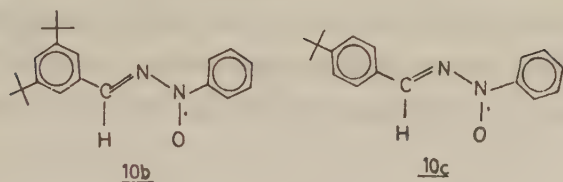
Die Azoxyverbindungen 13 zeichnen sich bis auf 13b und 13c durch eine extreme Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln aus; alle weisen einen hohen Schmelzpunkt auf. Die Dimeren des Typs 13 wurden durch verschiedene spektroskopische Methoden wie Infrarot-Spektroskopie, Massenspektrometrie -wenn es ihre Löslichkeit erlaubte auch ¹H-NMR-Spektroskopie- und durch Elementaranalyse charakterisiert.

Durch Erhitzen der in Toluol suspendierten Dimeren 13 auf etwa 80-100°C können die entsprechenden Radikale 10 erhalten und ESR-spektroskopisch vermessen werden. Die unsubstituierte Verbindung 13a muß höher erhitzt werden als die substituierten Analogen. Die Spaltung aller Dimeren erfolgt reversibel: beim Abkühlen rekombinieren die Radikale wieder vollständig zu den Azoxyverbindungen.

B 1.1.2 Darstellung der t-butylsubstituierten Aminyloxide

Ersetzt man ein Proton eines Radikals durch eine t-Butylgruppe, so verschwindet in den meisten Fällen im ESR-Spektrum die entsprechende Protonenkopplung. Das erhaltene Spektrum ist daher oft leichter zu interpretieren. Aus diesen Gründen wurden die

Aminyloxide 10b und 10c hergestellt.



Die Darstellung der beiden Hydrazonyloxide erfolgte nach der oben beschriebenen Methode. Die para-substituierte Verbindung 13c fällt nach der Oxidation aus der Reaktionslösung aus, während 13b in Aether gelöst bleibt und erst nach Aufarbeitung der ätherischen Lösung gewonnen wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum der in Hexadeuterobenzol gelösten Verbindung 13b zeigt ein Multiplett zwischen 6.4 und 8ppm, das durch die aromatischen Wasserstoffe und die Methinprotonen hervorgerufen wird. Die t-Butylgruppen liefern ein aufgespaltenes Signal bei etwa 1.3 ppm. Die Integrale der beiden Signale stehen im Verhältnis 1:2. Die kleine Aufspaltung der Signale bei 1.3 ppm ist zunächst überraschend, da die t-Butylgruppen äquivalent sein sollten. Die Aufspaltung kann durch die Existenz einer dl- und meso-Form bei "Bergmann-Oxiden" erklärt werden ^{16,26}).

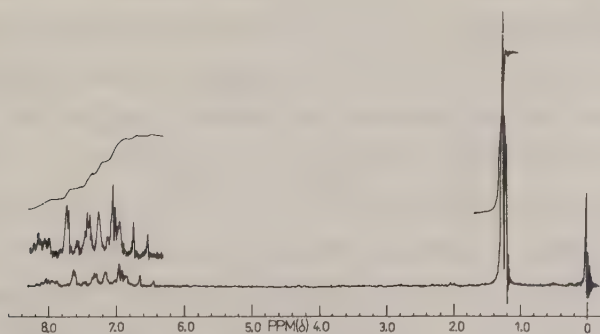


Abb.1: ^1H -NMR von 13b in Hexadeuterobenzol

In Abbildung 2 ist das Infrarot-Spektrum des Dimeren 13c dargestellt. Die auftretenden starken Banden bei 1500 und 1300 cm^{-1} sind auf Schwingungen der Azoxygruppierung zurückzuführen²¹⁾; sie treten bei allen hergestellten Dimeren mit großer Intensität auf.

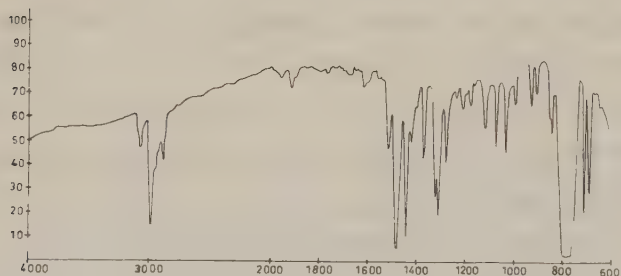


Abb.2: IR-Spektrum von 13c in Tetrachlorkohlenstoff

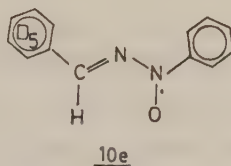
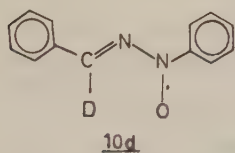
B 1.1.3 Darstellung der deuterierten Aminyloxide

Die oben beschriebene Substitution des Radikals 10a mit t-Butylgruppen zu 10b und 10c lieferte zwar wichtige Informationen bezüglich des ESR-Spektrums; die vollständige Analyse gelang hiermit aber noch nicht.

Daher schien ein weiterer Ersatz von aromatischen Protonen oder auch des Methinprotons durch Deuteriumkerne sinnvoll. Bei einer Substitution von Protonen durch Deuteriumkerne können beim Vergleich der ESR-Spektren der deuterierten und der undeuterierten Verbindung wichtige Hinweise auf die jeweiligen Kopplungskonstanten erhalten werden. Bei gleicher Elektronenverteilung im Molekül bewirkt dann das kleinere magnetische Moment des Deuteriumkerns eine Verkleinerung der jeweiligen Kopplungsparameter um den Faktor 6.5²⁷⁾, außerdem verursacht der Deuteriumkern infolge seines geänderten Kernspins ($I=1$)

eine Tripletttaufspaltung.

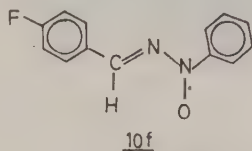
Die Darstellung der deuterierten Aminyloxide erfolgte auch über die Bildung der Phenylhydrazone, anschließende Oxidation mit Persäure und thermische Spaltung der Azoxyverbindungen 13d und 13e.



Im IR-Spektrum der deuterierten Dimeren tritt u.a. neben den für die Azoxygruppe typischen Banden bei 1300 und 1500 cm^{-1} die Bande der C-D -Schwingungen bei ca. 2300 cm^{-1} auf.

B 1.1.4 Darstellung von N¹-Phenyl-N²-4-fluorbenzyliden-hydrazyl-N¹-oxid

Das natürlich vorkommende Fluorisotop ^{19}F besitzt wie Wasserstoff einen Kernspin $I = 1/2$ ²⁸⁾. Erfahrungsgemäß ist die Kopplung eines Fluorkerns in para-Stellung eines Phenylrings etwa 2.5 mal größer als die Kopplung eines Protons in der gleichen Position ^{29,30)}. Daher kann man nach der Substitution eines Protons durch ein Fluoratom weitere Informationen über die Kopplungsparameter erhalten.

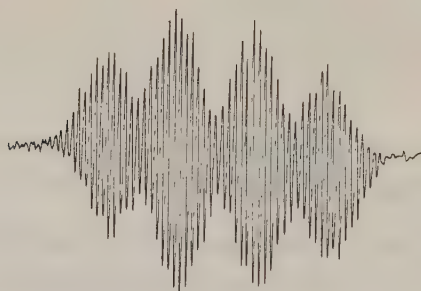
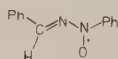


Die Darstellung von 10f erfolgte nach der oben beschriebenen

Methode der Oxidation des Phenylhydrazons zur Azoxyverbindung 13f. Die Dissoziation von 13f liefert bei 90°C eine ausreichende Konzentration von 10f.

B 1.2 Analyse der ESR-Spektren der Radikale 10a-f

Das ESR-Spektrum des Aminyloxids 10a besteht aus einer Vielzahl von praktisch äquidistanten Linien mit einem Abstand von etwa 0.7 G. Dieser Abstand entspricht offenbar der kleinsten



10 G

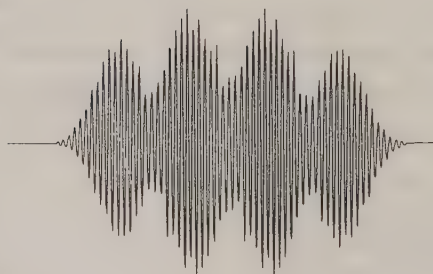


Abb.3: ESR-Spektrum von 10a in Toluol;
darunter Computersimulation

Kopplungskonstanten. Sonst kann dem Spektrum mit Sicherheit nur noch die Kopplung des Aminyloxidstickstoffs entnommen werden ($a^{\text{N}}_1 = 9.6 \text{ G}$).

B 1.2.2

Das ESR-Spektrum des di-*t*-butylsubstituierten Hydrazonyloxids 10b zeigt zwar nur eine geringe Vereinfachung gegenüber 10a, die äußere Form hingegen hat sich stark verändert. Da der kleinste Linienabstand auch hier noch 0.7 G beträgt, kann man annehmen, daß dies den Kopplungskonstanten der meta-Protonen des Phenylkerns b entspricht. Da der Phenylkern a weiter vom radikalischen Zentrum entfernt ist als b, sollte man für seine Protonen eher kleinere Kopplungskonstanten erwarten. Es ist daher vernünftig, auch für die meta-Protonen von a eine Kopplung von ca. 0.7 G anzunehmen.

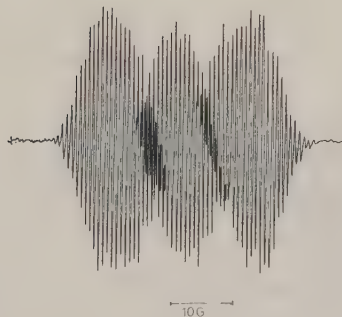
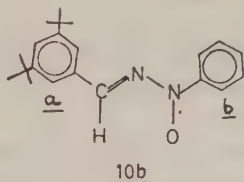


Abb.4: ESR-Spektrum von 10b in Toluol

Die Kopplungen der ortho/para-Protonen der Phenylreste a und b können nun mit 2.1 oder 1.4 G angenommen werden. Und zwar aus folgenden Ueberlegungen: Da nur äquidistante Linien mit dem Abstand 0.7 G auftreten, müssen die gesuchten Protonenkopplungen ganze Vielfache dieses Wertes betragen. Aus Untersuchungen über zahlreiche Aminyloxide kann man schließen, daß ein Wert von 2.1 oder 1.4 G realistisch ist.

B 1.2.3

Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Werten für Phenylkern a ermöglichen die ESR-Spektren der Radikale 10c und 10f. Im Falle des fluorsubstituierten Radikals 10f findet man eine Verlängerung und im Falle von 10c eine Verkürzung des Spektrums um Werte, aus denen man schließen kann, daß das para-Proton mit 1.4 G koppelt. Für die beiden ortho-Protonen wurde bei der Simulation der gleiche Wert angenommen, da bei vielen Aminyloxiden die Kopplungskonstanten dieser beiden Positionen gleich sind.

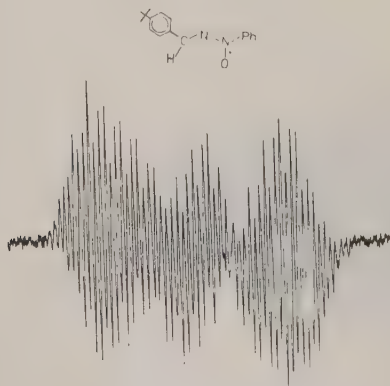


Abb.5: ESR-Spektrum von 10c in Toluol

B 1.2.4

Das ESR-Spektrum von 10d gibt Aufschluß über die Kopplung des Methinprotons. Aus der Verkürzung des Spektrums kann auf eine Kopplungskonstante von 6.5 bis 7.0 G geschlossen werden.

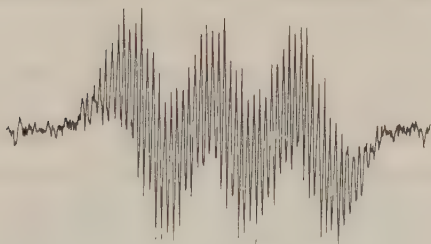
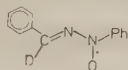


Abb.6: ESR-Spektrum von 10d in Toluol

Die totale Substitution der Wasserstoffe des Phenylrings a gegen Deuteriumatome war nur wenig hilfreich, da die Verkleinerung der Kopplungen zu großen Linienbreiten führte. 10e lieferte ein ESR-Spektrum mit nur wenig aufgelöster Hyperfeinstruktur.

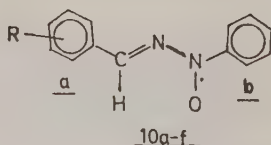
Noch offen war die Größe der Kopplungskonstanten der ortho/para-Protonen des Phenylkerns b und des zweiten Stickstoffs. Eine Vielzahl von Simulationsversuchen ergab, daß die Spektren von 10a-f nur befriedigend simuliert werden können, wenn für die Werte $a_{o,p}^H(\underline{b}) \sim 2.1$ und für $a^N \sim 2.1$ G angenommen werden. Die Simulation des unsubstituierten Radikals 10a ist bereits auf Seite 12 abgebildet und zeigt eine sehr gute Ueberein-

stimmung mit dem Originalspektrum. Bereits eine geringe Variation von a_{CH}^H um nur 0.1 G führt zu erheblichen Änderungen im Aussehen des simulierten Spektrums.

In Tabelle 3 sind die genauen Kopplungskonstanten wiedergegeben mit denen eine optimale Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Spektren erreicht werden konnte.

	a_{NO}^N	a_{CN}^N	$a_{O,p}^H(\underline{a})$	$a_m^H(\underline{a})$	$a_{O,p}^H(\underline{b})$	$a_m^H(\underline{b})$	a_{CH}^H
<u>10a</u>	9.6	2.28	1.53	0.76	2.28	0.76	6.9
<u>10b</u>	9.6	2.1	1.4	-	2.1	0.7	6.65
<u>10c</u>	9.6	2.28	1.53(o)	0.76	2.28	0.76	7.1
<u>10d</u>	9.6	2.28	1.53	0.76	2.28	0.76	1.1 (D)
<u>10e</u>	9.6	2.28	0.2(D)	0.1(D)	2.28	0.76	6.9
<u>10f</u>	9.6	2.28	1.53 (o)	0.76	2.28	0.76	7.65 3.8(F)

Tabelle 3



B 1.3 Spindichteverteilung (Rechnungen nach McLachlan)

B 1.3.1

Da die Kopplungskonstanten der einzelnen Positionen in einem Molekül den Spindichten proportional sind, lassen sich mit Hilfe der ESR-Daten nun Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons treffen (experimentelle Spindichte). So liefert die McConnell-Beziehung³¹⁾ den Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstante des Protons a^H und der Spindichte g^C des Kohlenstoffatoms, welches das Proton trägt.

$$a^H = Q_{CH}^H \cdot g^C \quad (3)$$

Der Wert des Q_{C-H}^H -Parameters schwankt in der Literatur zwischen -22.5 bis -30 G; allerdings wird in neueren Arbeiten für Neutralradikale zumeist übereinstimmend $Q_{C-H}^H = -27$ G angenommen. Dieser Wert wird auch in der vorliegenden Arbeit verwandt.

$$a^N \approx Q_{NN}^N \cdot g^N \quad (4)$$

Die Kopplungskonstante eines Stickstoffatoms a^N kann in erster Näherung als Maß für die Spindichte angesehen werden. Gleichung (4) gilt nur annähernd, da bei exakter Betrachtungsweise nach der Karplus-Fraenkel-Beziehung³²⁾ der Einfluß der Spindichten der Nachbaratome berücksichtigt werden müßte. Da allerdings bei Aminyloxiden der Einfluß der Spindichten der Nachbaratome als gering angesehen werden kann, ist in einer Reihe von Arbeiten die vereinfachte Beziehung (4) verwandt worden³³⁾.

Weit problematischer ist die Frage, welche Größe der zu verwendende Parameter Q_{NN}^N für Aminyloxide besitzt. Hier gehen in der Literatur die Angaben weit auseinander³⁴⁻³⁷⁾. Aus diesem

Grund konnte man bisher vernünftigerweise für Radikale des Typs 10 nur g_{exp} bestimmen.

Die so ermittelten Werte können mit den Spindichten korreliert werden, die auf unabhängigem Wege durch quantenmechanische Näherungsverfahren berechnet werden (berechnete Spindichte). Zugleich kann man mit Hilfe der Rechnungen auch Aussagen über die Spindichte in jenen Positionen treffen, die experimentell bisher nicht zugänglich sind.

Hier bietet sich das von McLachlan³⁸⁾ verfeinerte Verfahren an, nach dem die Spindichte berechnet werden kann. Heteroatome X, Y werden durch Störparameter berücksichtigt³⁹⁾ :

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (5)$$

$$\beta_{XY} = k_{XY} \cdot \beta_{CC} \quad (6)$$

h_X liefert eine Korrektur der veränderten Coulombpotentiale der Heteroatome X; k_{XY} berücksichtigt die veränderten Resonanzintegrale der Atome X und Y.

Es wird im allgemeinen so verfahren, daß durch Wahl der geeigneten Parameter h und k eine gute Uebereinstimmung der berechneten und der experimentell bestimmten Spindichten erreicht wird. Sinnvoll ist dies jedoch nur dann, wenn bei bestimmten Radikalklassen auch einheitliche Werte für h und k verwendet werden. In der Literatur findet man aber ein breites Spektrum von h- und k-Werten. So differieren die k_{NO} -Parameter für Aminyloxide um über 100% von $k_{\text{NO}} = 0.7^{40)}$ bis $1.6^{36)}$.

Da bisher kaum ^{17}O -markierte Aminyloxide bekannt waren und damit Unklarheit über die Größe der experimentellen Spindichte in dieser Position herrschte, waren die McLachlan-Rech-

nungen für Aminyloxide bisher sehr problematisch. Denn durch willkürliche Variation der Parameter konnte oft noch eine befriedigende Uebereinstimmung in einigen Positionen erreicht werden, die rein zufällig war und die reale Spindichte-
teilung im gesamten Molekül -vor allem an Stickstoff und Sauerstoff- keineswegs wiedergab.

B 1.3.2

Neuere Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe⁴¹⁾ führten zu wichtigen Erkenntnissen bei der Spindichtebestimmung von Aminyloxiden:

- a) Es gelang, zahlreiche Aminyloxide mit ^{17}O zu markieren und die ^{17}O -Kopplung zu vermessen.
- b) Nach einer Methode, die hier im einzelnen nicht erläutert werden kann⁴²⁾, konnte K.Hahn durch Messung der ^{17}O -Kopplung des Tetramethylpiperidylóxids und des 3.5-Di-t-butylphenyl-t-butylaminyloxids in Lösungsmitteln verschiedener Polarität, die Q-Parameter Q_{NN}^{N} und Q_{OO}^{O} experimentell bestimmen.

$$a^{\text{N}} \approx Q_{\text{NN}}^{\text{N}} \cdot g^{\text{N}}$$

$$a^{\text{O}} \approx Q_{\text{OO}}^{\text{O}} \cdot g^{\text{O}}$$

Er ermittelte folgende Werte:

$$Q_{\text{NN}}^{\text{N}} \sim 33.11 \text{ G}$$

$$Q_{\text{OO}}^{\text{O}} \sim -35.28 \text{ G}$$

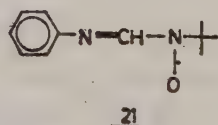
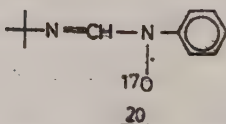
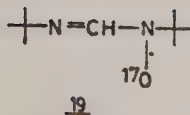
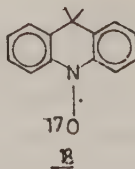
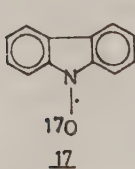
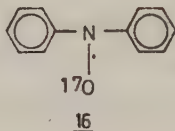
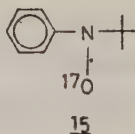
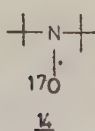
Die Ergebnisse sind in zweifacher Hinsicht wichtig: erstens kann man mit den Parametern die experimentelle Spindichte aus den Kopplungskonstanten nun genauer bestimmen; zweitens kann man aus den ^{17}O -Kopplungen erstmals wichtige Schlüsse über die bisher unbekannte Größe g^{O} ziehen.

B 1.3.3

Nachdem für eine Reihe verschiedenartiger Aminyloxide experimentell gesicherte Aussagen über die Spindichte Verteilung vorliegen, schien es möglich, durch Spindichteberechnungen für diese Aminyloxide nun einheitliche Parameter zu ermitteln. Mit diesen Parametern sollten dann auch Spindichteberechnungen für kompliziertere Aminyloxide wie 10 sinnvoll sein, selbst dann, wenn die ^{17}O -Kopplung nicht bestimmbar ist und der g^{N_2} -Wert unsicher ist.

Tatsächlich gelang es, mit den folgenden Parametern für die aufgeführten Aminyloxide in allen Fällen zu guten Übereinstimmungen zu kommen. (Die Ergebnisse der einzelnen Rechnungen sind auf Seite 91 wiedergegeben.)

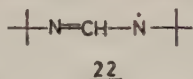
a) Berechnet wurden:



b) Verwendete Parameter:

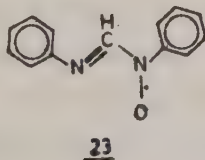
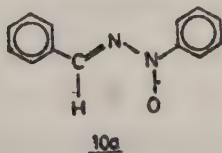
$$\begin{aligned}
 h_O &= 1.2 & k_{NO} &= 1.6 \\
 h_N^1 &= 1.5 & k_{CC} &= 1.1 \text{ (ortho-meta)} \\
 h_N^2 &= 0.4 & k_{C-N} &= 0.9 - 1.1 \text{ (je nach Verdrillung)} \\
 & & k_{C=N} &= 1.2 - 1.3 \\
 \lambda &= 1.0
 \end{aligned}$$

Als Q-Werte wurden zum einen die von K.Hahn bestimmten Werte für Q_{NN}^N und Q_{OO}^O verwandt. Für den in den Azomethinaminyloxiden auftretenden zweiten Stickstoff wurde ein Q-Parameter von 15.3 Gauß angenommen. Dieser Wert wurde aus den Kopplungskonstanten des Aminylradikals 22⁴³⁾ mit $a^N \approx Q_{NN}^N \cdot S^N$ direkt bestimmt.



B 1.3.4

Da für alle unter a) aufgeführten Radikale gute Uebereinstimmungen mit dem gleichen Parametersatz erzielt wurden, bot sich nun die Möglichkeit, zu komplizierteren Systemen wie dem Hydrazoneoxyd 10a überzugehen. Wenn die unter b) angegebenen Parameter h und k tatsächlich allgemein für Aminyloxide anwendbar sind, dann sollten die McLachlan-Rechnungen für 10a ebenfalls zu einer Spindichte Verteilung führen, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

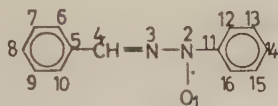


Die Ergebnisse für 10a sollen mit denen für das Amidinyloxid 23³³⁾ vergleichend diskutiert werden. Daher wurden auch für 23 die experimentellen Spindichten ermittelt und Rechnungen nach McLachlan durchgeführt. Die erhaltenen Werte für g^{exp} und g^{ber} sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengefaßt. Ueber die Größe von g^{exp} des zweiten Stickstoffs im Radikal 10a wird in Tabelle 4 keine Angabe gemacht, da der Wert des Q_{NN}^{N} -Parameters unklar ist. Verwendet man den für alle Amidinyloxide benutzten Wert von 15.3 G, so erhält man für die Spindichte den Wert $|g^{\text{N}2}| = 0.15$. Summiert man die experimentelle Spindichte des Radikals 10a mit Ausnahme von g^{O} und $g^{\text{N}2}$, dann resultiert $\sum g = 0.8$. Das bedeutet, daß auf diese beiden Positionen eine Spindichte von 0.2 entfällt. Wäre $g^{\text{N}2} = -0.15$, dann könnte g^{O} mit +0.35 angenommen werden. Denn nur wenn $g^{\text{N}2}$ eine deutlich negative Spindichte besitzt, erhält man für g^{O} einen Wert > 0.2 . Aus der Spindichteverteilung anderer Aminyloxide kann man schließen, daß nur ein g^{O} -Wert plausibel erscheint, der deutlich größer als 0.2 ist.

In Tabelle 5 ist für die experimentelle Spindichte g^{O} ein Wert angegeben, der nicht auf einer Messung beruht, sondern durch Differenzbildung ermittelt wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch im Falle der McLachlan-Rechnungen für 10a und 23 Spindichten ermittelt wurden, die mit den experimentellen gut übereinstimmen. Es wurden die gleichen Parameter verwandt, die für die zuvor gerechneten Beispiele die beste Übereinstimmung ergeben. Dies deutet erneut auf eine allgemeinere Anwendungsmöglichkeit der Parameter für Aminyloxide hin. Durch weitere Variation der Parameter wäre in einigen Fällen noch eine Angleichung der Werte möglich gewesen.

Da aber die Ermittlung eines einheitlichen Parametersatzes im Vordergrund stand, wurde hier darauf bewußt verzichtet.



10a

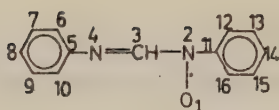
Position	g^{exp}	$g^{\text{ber}_1^*}$	$g^{\text{ber}_2^{**}}$
1	-	0.401	0.378
2	0.289	0.232	0.253
3	?	-0.055	-0.060
4	0.256	0.219	0.222
5	-	-0.022	-0.023
6	0.057	0.044	0.043
7	-0.028	-0.016	-0.016
8	0.057	0.051	0.050
9	-0.028	-0.016	-0.016
10	0.057	0.044	0.043
11	-	-0.029	-0.033
12	0.084	0.061	0.065
13	-0.028	-0.023	-0.025
14	0.084	0.073	0.074
15	-0.028	-0.023	-0.025
16	0.084	0.061	0.065

Tabelle 4

Parameter:

$$\begin{array}{lll}
 * & h_{\text{O}} = 1.2 \quad (g^{\text{ber}_1}) & k_{\text{NO}} = 1.6 \\
 ** & h_{\text{O}} = 1.3 \quad (g^{\text{ber}_2}) & k_{\text{C=N}} = 1.2 \quad (3-4) \\
 & & k_{\text{N-N}} = 1.0 \\
 & h_{\text{N}1} = 1.5 & k_{\text{C-N}} = 1.0 \quad (2-11) \\
 & h_{\text{N}2} = 0.4 & \lambda = 1.0 \\
 & & k_{\text{CC}} = 1.1
 \end{array}$$

(Die jeweiligen Positionen sind zum Teil in Klammern angegeben).



23

Position	$\bar{g}^{\text{exp}}$	$\bar{g}^{\text{ber}_1^*}$	$\bar{g}^{\text{ber}_2^{**}}$
1	0.507(?)	0.480	0.465
2	0.226	0.251	0.238
3	-0.055	-0.009	-0.007
4	0.196	0.161	0.183
5	-	-0.022	-0.024
6	0.027	0.030	0.034
7	-0.013	-0.013	-0.015
8	0.027	0.033	0.038
9	-0.013	-0.013	-0.015
10	0.027	0.030	0.034
11	-	-0.034	-0.033
12	0.055	0.048	0.046
13	-0.027	-0.021	-0.020
14	0.055	0.053	0.050
15	-0.027	-0.021	-0.020
16	0.055	0.048	0.046

Tabelle 5

Parameter:

$$h_O = 1.2$$

$$k_{NO} = 1.6$$

$$k_{C-N} = 0.9 \text{ (2-11)}$$

$$h_{N1} = 1.5$$

$$k_{CC} = 1.1$$

$$k_{C-N} = 0.9 \text{ (4-5)}$$

$$h_{N2} = 0.4$$

$$k_{C-N} = 1.0 \text{ (2-3)}$$

$$k_{C=N} = 1.3 \text{ (3-4)} \quad \bar{g}^{\text{ber}_1^*}$$

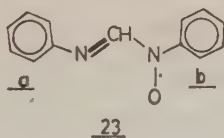
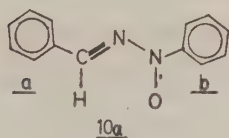
$$\lambda = 1.0$$

$$k_{C=N} = 1.2 \text{ (3-4)} \quad \bar{g}^{\text{ber}_2^{**}}$$

B 1.4 Diskussion

Im Kapitel B 1.3 wurde die experimentelle Spindichte für das Hydrazonyloxid 10a und das Amidinyloxid 23 aus den Kopplungskonstanten bestimmt und mit den berechneten Spindichten korreliert.

Im folgenden soll die Spindichteverteilung dieser beiden Radikale vergleichend diskutiert werden. Diese Gegenüberstellung erscheint interessant, da beide Radikale ein π -System in Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum tragen, in dem formal nur ein Stickstoffatom und eine CH-Gruppe miteinander vertauscht sind. Der Vergleich läßt Aussagen über das Maß der Delokalisierung in das konjugierte π -System zu.



Die Spindichteverteilung des Hydrazonyloxids und des Amidinyloxids weist in der Tat zunächst auch einige Aehnlichkeiten auf. So findet man in beiden Radikalen nicht nur eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylkern b, sondern auch über die mesomere Gruppe hinaus in den Phenylring a. Dies setzt voraus, daß das radikalische Zentrum mit dem π -System in Konjugation tritt. Aus diesen Gründen war bereits für das Radikal 23 angenommen worden, daß es zumindest annähernd planare Struktur besitzt. Radikal 10a sollte daher ebenfalls planar sein. Denn nur wenn alle π -Orbitale ungefähr in einer Ebene liegen, ist die durch die Spindichteverteilung angezeigte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im ge-

samten Molekül möglich.

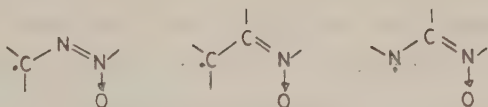
Ein genauer Vergleich der Spindichteverteilung dieser beiden Radikale weist aber auch erhebliche Unterschiede auf. Für das Radikal 10a findet man am Aminyloxidstickstoff eine Spindichte von ca. 0.29, während das Amidinyloxid in dieser Position nur eine Spindichte von $g^N_1 \sim 0.22$ besitzt. Auch in der β -Position zum radikalischen Zentrum ist die Spindichte am Hydrazonyloxid mit $g^C \sim 0.25$ deutlich größer als bei 23 mit $g^N_2 \sim 0.19$. Ein Vergleich der Spindichten der Phenylkerne zeigt ebenfalls, daß bei 10a eine höhere Spindichte resultiert als beim Amidinyloxid 23. Man findet also für 10a in allen Positionen eine höhere Spindichte als bei Radikal 23. Dies müßte zur Folge haben, daß die Spindichte am Sauerstoff bei 10a deutlich geringer ist als bei 23, denn die erhöhte Delokalisierung im Hydrazonyloxid muß zu Lasten der Spindichte am Sauerstoff gehen. Diese Annahme konnte experimentell nicht überprüft werden, da eine ^{17}O -Markierung dieser beiden Radikale bisher noch nicht gelang.

Die in Kapitel B 1.3 vorgestellten McLachlan-Rechnungen bestätigen allerdings die obige Annahme. Für 10a resultiert stets eine geringere Spindichte am Sauerstoff als für 23. Die Rechnungen wurden für beide Radikale mit den gleichen Parametersätzen durchgeführt, lediglich die k_{CN} -Werte, die ein Maß für die Verdrillung sind, differieren um 0.1. Die Unterschiede in der Spindichteverteilung dieser Radikale sind also nur Folge der Vertauschung der Coulombpotentiale für die Atome 3 und 4.

B 2 Radikalreaktionen

Die in den Kapiteln B 1.3 und B 1.4 diskutierte Spindichtever-

teilung des unsubstituierten Radikals 10a führte zu dem Ergebnis, daß dieses Hydrazonyloxid am β -Kohlenstoff eine hohe Spindichte besitzt. Die Hydrazonyloxide sind aber nicht nur mit den Amidinyloxiden vergleichbar, sondern auch mit den Vinylaminyloxiden.¹²⁾ Diese Radikale weisen in der β -Position ebenfalls eine hohe Spindichte auf ($g^\beta \sim 0.25$). Solche Vinylaminyloxide sind am β -Kohlenstoff sehr reaktiv; verschiedene Radikalreaktionen sind bereits beschrieben worden. Demgegenüber sind Radikalreaktionen der Aminyloxide des Typs 23 bisher nicht bekannt.



Im folgenden werden daher Radikalreaktionen der Hydrazonyloxide und einiger Amidinyloxide vorgestellt. Die Ergebnisse sollen Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Spindichte und Reaktivität dieser Radikale geben.

B 2.1 Spin-trap Reaktionen

B 2.1.1

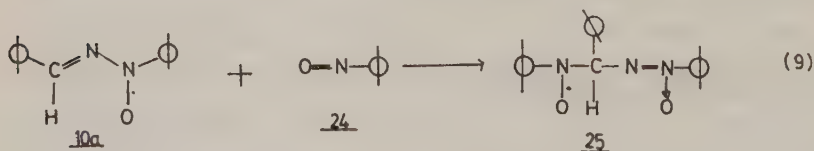
Spin-trap Reaktionen von Radikalen sind bereits seit mehreren Jahren bekannt.⁴⁴⁻⁴⁷⁾ Hierzu bringt man ein kurzlebiges Radikal $R^\bullet$ mit einem Spin-trap zur Reaktion; man erhält dann als Additionsprodukt ein neues, stabileres Radikal. Als Spin-traps werden vor allem Nitrosoverbindungen oder Nitrone verwandt.





Sterisch nicht oder nur wenig gehinderte Vinylaminyloxide sind am β -Kohlenstoff sehr reaktiv und reagieren in Gegenwart eines Spin-traps wie 2-Methyl-2-nitrosopropan sofort an dieser Position. Die Reaktion kann so schnell ablaufen, daß nur noch das Sekundärradikal nachgewiesen werden kann.⁴⁸⁾

Um zu überprüfen, ob das Hydrazonyloxid 10a mit Spin-traps in ähnlicher Weise reagiert und wenn ja, mit welchen Spin-traps Additionsprodukte erhalten werden, wurde eine Reihe von Reaktionen ESR-spektroskopisch untersucht. Von Interesse war auch, an welcher Stelle des Hydrazonyloxids der Angriff erfolgt. Tatsächlich setzt sich das Radikal 10a sehr rasch mit Nitrosobenzol 24 zum Folgeradikal 25 um. Hierzu wurde das dimere "Bergmann-Öxid" 13a, das mit dem Radikal 10a in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht steht, in Benzol mit einem leichten Ueberschuß der Nitrosoverbindung versetzt.



Bereits nach wenigen Minuten tritt ohne Erwärmung das Folgeradikal 25 in merklichen Konzentrationen auf. Die Reaktion verläuft offenbar so glatt, daß bereits die bei Zimmertemperatur vorliegende geringe Radikalkonzentration von 10a ausreicht, um die Umsetzung in Gang zu bringen. Geringe Erwärmung auf 40°C führt wegen der Zunahme der Konzentration von 10a schneller zum gleichen Ergebnis.

Anhand des ESR-Spektrums kann man eindeutig aussagen, daß das Addukt die Struktur 25 besitzt. Der Aminyloxidstickstoff koppelt mit 10.5 G, die Protonen des Phenylrings mit 2.6 und 0.9 G. Die Protonenkopplung für ein Proton mit $a^H = 2.7$ G läßt eindeutig den Schluß zu, daß die Addition am β -Kohlenstoff des Hydrazonyloxids erfolgt ist. Der diesem Kohlenstoff benachbarte Stickstoff zeigt noch eine kleine Kopplung von 1.6 G. Man kann das Addukt als substituiertes Phenyl-alkylaminyloxid betrachten; die Kopplungskonstanten solcher Radikale liegen in der gleichen Größenordnung.⁴⁹⁾

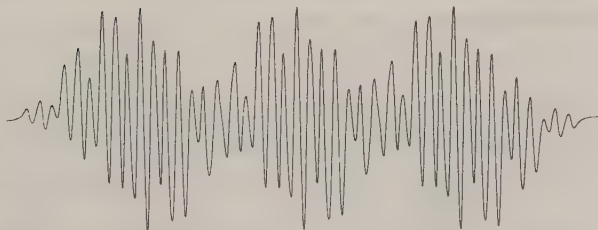
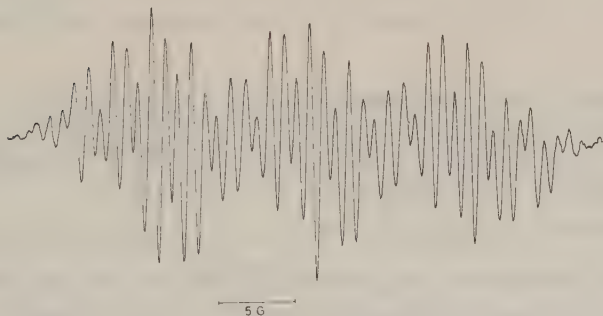
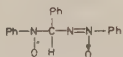
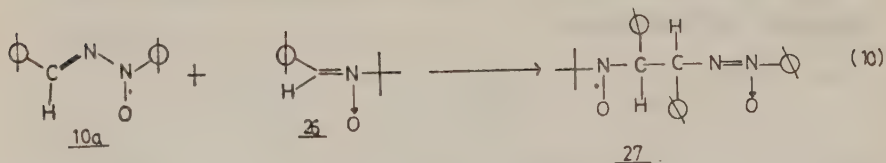


Abb. 7: ESR-Spektrum von 25 in Benzol;
darunter Computersimulation

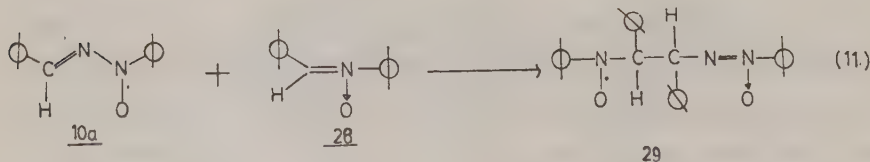
Bei der Umsetzung von Nitrosobenzol mit dem monodeuterierten Radikal 10d gelangt man zum analogen, monodeuterierten Produkt. Die Kopplung des Deuteriumkerns verschwindet unter der Linienbreite.

Das Hydrazonyloxid 10a kann außer mit Nitrosobenzol auch mit anderen Spin-traps zur Reaktion gebracht werden. So erhält man bei der Umsetzung des Nitrons 26 mit dem Dimeren 13a das Addukt 27. Im Gegensatz zur Bildung von 25 muß das Gemisch hier leicht erwärmt werden.



Das Folgeradikal wurde ESR-spektroskopisch charakterisiert. Sein Spektrum weist 6 Linien auf, entsprechend den folgenden Kopplungskonstanten: $a^N = 14.4 \text{ G(1N)}$ und $a^H = 2.2 \text{ G(1H)}$.

Auch die Umsetzung von 10a mit dem C-Phenyl-N-phenylnitron 28 führt zu einem Spinaddukt. Um die Konzentration von 10a etwas zu erhöhen, mußte auch bei diesem Nitron die Reaktionslösung leicht erwärmt werden. Der Angriff erfolgte auch in diesem Fall über den β -Kohlenstoff des Hydrazonyloxids 10a.



Dem ESR-Spektrum von 29 lassen sich folgende Kopplungskonstanten entnehmen: $a^N = 10.5 \text{ G}$, für die Protonen des Phenylrings

$a^H = 2.6 \text{ G (3H)}$ und $a^H = 0.9 \text{ G (2H)}$, sowie $a^H = 3.8 \text{ G}$ für ein Proton.

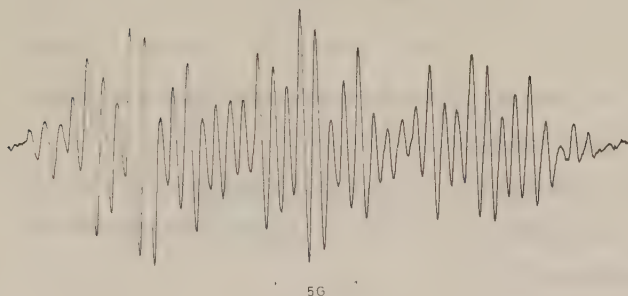
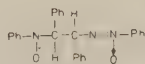
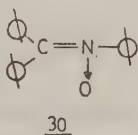
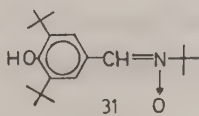


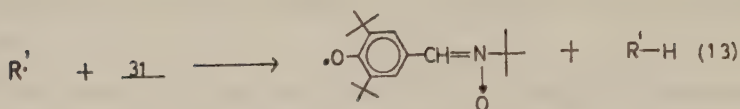
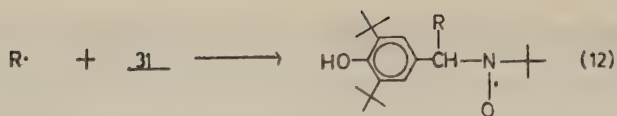
Abb.8 : ESR-Spektrum von 29 in Benzol

Mit sterisch stärker gehinderten Nitronen wie 30 und vergleichbaren Spin-traps tritt keine Addition ein.



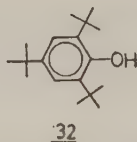
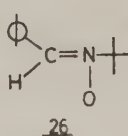
Pacifi⁵⁰⁾ entwickelte 1970 eine Methode zur Unterscheidung von "oxygen or carboncentered radicals". Er untersuchte das Trap-Verhalten von Verbindung 31, die sowohl eine Nitron- als auch eine Phenolfunktion besitzt. Seine Ergebnisse zeigen, daß es prinzipiell zwei Möglichkeiten der Reaktion gibt:





- a) Das Radikal $R\cdot$ addiert sich an die Nitronfunktion unter Ausbildung eines Aminyloxids (Gl.12).
- b) Das Radikal $R'\cdot$ abstrahiert von der Phenolfunktion ein H-atom unter Ausbildung von $R'-\text{H}$ und des entsprechenden Phenoxyradikals (Gl.13).

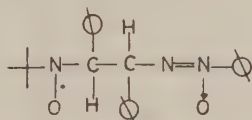
Die gleichen Ergebnisse konnte Perkins⁵¹⁾ erzielen, wenn er nicht 31, sondern ein äquimolares Gemisch von 26 und 32 verwandte.



Er konnte zeigen, daß das Verhalten von Radikalen gegenüber 26 in ihrer elektronischen Struktur begründet ist. "Oxygen-centered radicals", d.h. reaktive Radikale mit einer hohen Spindichte am Sauerstoff reagieren bevorzugt nach Gleichung (13) unter Abstraktion eines H-Atoms. ESR-spektroskopisch wurde dies durch die Entstehung des Phenoxyls nachgewiesen. Demgegenüber reagieren "carbon-centered radicals" unter Bildung eines Spinaddukts nach Gleichung (12).

Dieser Versuch wurde nun mit dem Hydrazonyloxid 10a durchgeführt, um die Reaktivität dieses Radikals am β -Kohlenstoff und

am Sauerstoff gegeneinander abzuwägen. Ein äquimolares Gemisch von 26 und 32 wurde in Benzol gelöst und mit dem dimeren "Bergmann-oxid" 13a versetzt. Nach geringer Erwärmung tritt ein ESR-Spektrum auf, das eindeutig die Addition von 10a an das Nitron 26 beweist ($a^N = 14.4$ G und $a^H = 2.2$ G). Es tritt anschließend die Adduktbildung auf.



27

Das Hydrazonyloxid 10a muß als "carbon-centered radical" betrachtet werden.

In Tabelle 6 sind die ESR-Daten der Spin-trap Versuche mit 10a zusammengefaßt (S.34). Sie zeigen eindeutig, daß die Reaktionen stets über die β -Position des Hydrazonyloxids erfolgen.

B 2.1.2

Um weitere Aussagen über den Zusammenhang von Struktur bzw. Spindichte und Reaktivität machen zu können, war es von Interesse, ob das Amidinyloxid 23 -das sowohl gewisse strukturelle Aehnlichkeiten als auch eine vergleichbare Spindichteverteilung besitzt- mit Spin-traps in ähnlicher Weise reagiert.

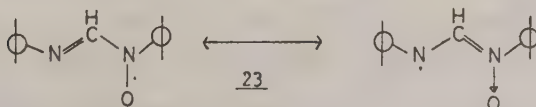
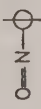
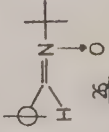
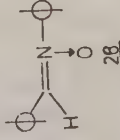
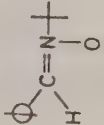
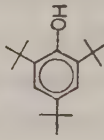
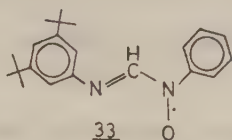


Tabelle 6 Kopplungskonstanten der Spin-trap Addukte von 10a

Nitrosoverbindung bzw. Nitron	Addukt	a_1^N	$a_{O,p}^H$	a_m^H	a^H	a_2^N
 <u>24</u>	<u>25</u>	10.5	2.6	0.9	2.7	1.6
 <u>26</u>	<u>27</u>	14.4	-	-	2.2	-
 <u>28</u>	<u>29</u>	10.5	2.6	0.9	3.8	-
äquimol. Gemisch von  <u>26</u>  <u>32</u>	<u>27</u>	14.4	-	-	2.2	-

Dazu wurde das Verhalten des 3.5-di-t-butylsubstituierten Radikals 33⁶⁾ ESR-spektroskopisch untersucht. Das dem Radikal 33 entsprechende α -Aminonitron 34 wurde mit Bleidioxid in Toluol oxidiert, das Oxidationsmittel abgetrennt und die Lösung mit dem jeweiligen Spin-trap versetzt.



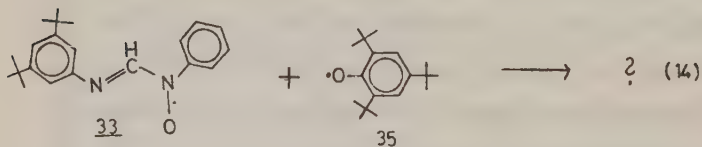
Bei der Zugabe von Nitrosobenzol 24 zur Lösung von 33 in Toluol erhält man zunächst eine Veränderung des ursprünglichen Spektrums zu einem Mischspektrum. Nach etwa 15 Minuten ist das Radikal 33 fast völlig verschwunden; man beobachtet ein neues Spektrum, das wahrscheinlich dem Diphenylaminyloxid zugeordnet werden muß. Man kann eine Stickstoffkopplung von 9.5 G und Protonenkopplungen von 1.8 und 0.8 G entnehmen. Wie es zur Entstehung dieses Radikals kommt, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Es kann aber ausgeschlossen werden, daß eine Spinadduktbildung über den Azomethinstickstoff erfolgte.

Auch bei der Umsetzung von 33 mit Nitronen zeigen sich deutliche Unterschiede zum Verhalten des Hydrazonyloxids 10a. Versetzt man eine Lösung von 33 in Toluol mit dem Nitron 26, dann bleibt das Ausgangsradikal unverändert zurück. Es tritt keine Spin-trap Reaktion ein, aber auch keine Nebenreaktion wie mit Nitrosobenzol.

Mit Radikal 33 wurde noch der von Perkins beschriebene Versuch vorgenommen. Eine benzolische Lösung von 33 wurde mit einem äquimolaren Gemisch von 26 und 32 versetzt. Eine ESR-

Untersuchung dieser Reaktionslösung zeigte, daß das ursprüngliche Radikal 33 innerhalb weniger Sekunden fast völlig verschwindet, und daß kein neues Folgeradikal gebildet wird. Da ein Versuch mit dem Nitron 26 ergab, daß das Radikal 33 unverändert bleibt(s.oben), muß man annehmen, daß das Verschwinden von 33 auf eine Reaktion mit dem 2.4.6-Tri-t-butylphenol zurückzuführen ist. Durch einen unabhängigen Versuch konnte dies bestätigt werden.

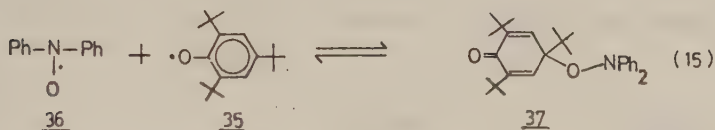
Da das Radikal 23 und sicher auch das Analoge 33 über eine relativ hohe Spindichte am Sauerstoff verfügt, wäre es möglich, daß 33 vom Phenol 32 ein H-Atom abstrahiert und teilweise das Phenoxyl gebildet wird. In einem weiteren Schritt könnte nun verbliebenes Radikal 33 mit dem gebildeten Phenoxyl zu einem nicht radikalischen Produkt reagieren.



Diese Vermutung wird durch folgenden Versuch bestätigt: Versetzt man eine benzolische Lösung des Phenoxyls 35 mit der äquimolaren Menge des Amidinyloxids, so tritt sofort Entfärbung auf und die Lösung zeigt kein radikalisches Verhalten mehr. 33 und 35 reagieren offenbar zu einem nichtradikalischen Produkt, dessen Struktur noch nicht geklärt wurde.

In der Literatur sind Beispiele bekannt, wo Phenoxylradikale mit Aminyloxiden zu Additionsprodukten reagieren⁵²⁾. So kupelt Diphenylaminyloxid 36 mit 35 wahrscheinlich in para-Position unter Ausbildung eines Cyclohexadienyläthers 37⁵³⁾.

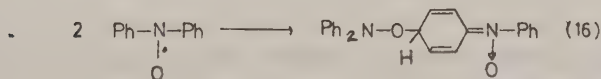
Eugen Müller et.al. untersuchten diese Reaktion und stellten fest, daß 37 in Lösung im Gleichgewicht mit den Radikalen 35 und 36 steht. Es wäre möglich, daß 33 und 35 zu einem analogen Produkt reagieren. Offenbar liegt in diesem Fall das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Produkts.



Das Verhalten des Amidinyloxids 33 unterscheidet sich also deutlich vom Hydrazonyloxid 10a: es tritt mit Spin-traps wie mit Nitrosobenzol oder Nitronen keine Addition über den Stickstoff in der β -Position ein.

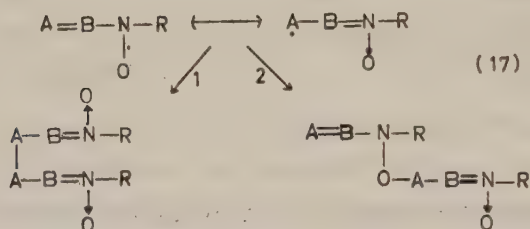
B 2.2 Radikal-Radikal Reaktionen von 10a

Radikal-Radikal Reaktionen von Aminyloxiden sind seit langem bekannt ⁵⁴⁾. Die Mehrzahl der Aminyloxide reagiert über den Sauerstoff. Als Beispiel für eine solche Radikalreaktion kann etwa die Zersetzung des Diphenylaminyloxids angesehen werden ⁵⁵⁾. Der erste Reaktionsschritt besteht in einer Radikal-Radikal Reaktion entsprechend Gleichung (16) unter Ausbildung einer C-O-Bindung.



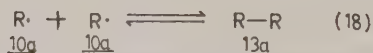
Bei Aminyloxiden mit einer konjugierten Gruppe A=B besteht ne-

ben der oben beschriebenen Reaktionsweise auch die Möglichkeit der Reaktion über diese Gruppe. Man kann die Dimerisierung als einen Spezialfall der Radikal-Radikal Reaktionen betrachten. Es gibt für diese Aminyloxide zwei Möglichkeiten der Reaktion:

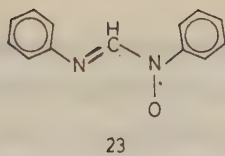
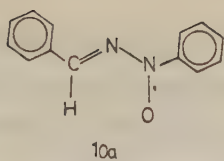


Entweder kann die Dimerisierung unter Ausbildung einer A-A - Bindung (Weg 1) oder einer A-O -Bindung (Weg 2) verlaufen⁵⁶⁾.

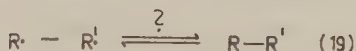
Das Hydrazonyloxid 10a dimerisiert beim Abkühlen außerordentlich rasch und kann durch Erhitzen wieder gespalten werden. Der Vorgang verläuft reversibel. Dies wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Erhitzt man eine Suspension des Dimers 13a in Benzol etwa zwei Stunden am Rückfluß, so erhält man nach dem Abkühlen wieder eindeutig das ursprüngliche Dimer.



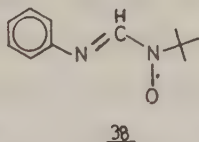
Für das Radikal 10a konnte gezeigt werden, daß die Dimerisierung unter Knüpfung einer C-C -Bindung erfolgt (Weg 1). Das Amidinyloxid 23 zeigt dagegen in Lösung keine Tendenz zur Dimerisierung nach Weg 1 oder Weg 2.



Außerdem wurde noch untersucht, ob bei Zugabe eines "fremden" Radikals $R^{\cdot}$ zum Gleichgewicht (18) eine Reaktion beobachtet werden kann, die zur Bildung von Produkten $R-R^{\cdot}$ führt.



Es wurde eine Lösung des Amidinyloxids 38 durch Oxidation des entsprechenden Nitrons 39 mit Bleidioxid hergestellt und mit der äquimolaren Menge des "Bergmann-oxids" versetzt. Man beobachtet bereits bei Zimmertemperatur eine Entfärbung, was auf eine Abnahme der Konzentration von 38 hindeutet. Erwärmt man leicht auf dem Wasserbad, so tritt sehr rasch eine völlige Entfärbung ein.



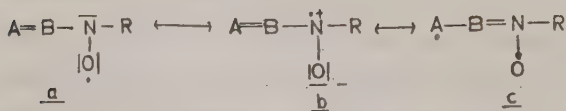
Die benzolische Lösung zeigt auch bei höheren Temperaturen kein radikalisches Verhalten mehr. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß eine Reaktion zwischen den beiden Radikalen stattgefunden hat. Es kann nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht gesagt werden, ob die Reaktion bei einem Additionsprodukt $R-R^{\cdot}$ stehen bleibt oder ob weitere Folgereaktionen eintreten. Unklar ist auch noch, an welcher Stelle der Angriff erfolgt. Es läßt sich aber aus Plausibilitätsüberle-

gungen folgendes feststellen: bei 10a ist die β -Position der Ort höchster Reaktivität; bei den Amidinyloxiden konnte bisher keine Reaktion über den Stickstoff in der β -Stellung nachgewiesen werden, hier wäre ein Angriff über den Sauerstoff wahrscheinlicher. Das gebildete Produkt könnte daher über den Sauerstoff des Radikals 38 mit dem β -Kohlenstoff von 10a verknüpft sein.

B 2.3 Diskussion

Bei der Diskussion der Reaktivität von Radikalen wird häufig die Auffassung vertreten, daß Reaktionen stets am Zentrum der höchsten Spindichte auftreten. Für nucleophile Radikale, wo der Ort der größten Spindichte auch die Position der höchsten Nucleophilie ist, trifft diese These zu. Sie gilt aber nur dann, wenn man gleichartige Zentren -also z.B. Kohlenstoff mit Kohlenstoff- miteinander vergleicht. Dies hängt damit zusammen, daß verschiedenartige Zentren bei nominal gleicher Spindichte unterschiedliche Nucleophilie besitzen.

Auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Radikalreaktionen von Hydrazonyloxiden und Amidinyloxiden muß dies beachtet werden. Als reaktive Zentren kommen Sauerstoff, eventuell der Aminyloxidstickstoff N^1 und die β -Position in Betracht (für 23: N^2 ; für 10a: C).



Reaktionen der Radikale 10a und 23 mit Nitrosoverbindungen

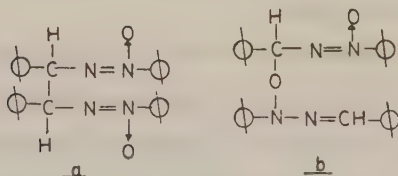
und Nitronen können als nucleophile Reaktionen dieser Radikale betrachtet werden. Für Radikal 10a wird unter diesem Gesichtspunkt verständlich, warum hier die Reaktion nicht am Sauerstoff, sondern am Kohlenstoff als dem nucleophileren Zentrum abläuft, obwohl der Sauerstoff rein formal die größere Spindichte besitzt. Da das Radikal 23 in β -Position einen Stickstoff trägt, der weniger nucleophil ist, findet man hier keine Reaktion über die β -Stellung.

Zum anderen bedeutet eine höhere Spindichte am Sauerstoff auch gleichzeitig eine geringere Elektronendichte an diesem Atom (vgl. Grenzform a und b), das heißt eine größere Elektrophilie. Da Radikal 23 im Vergleich zu 10a über eine höhere Spindichte am Sauerstoff verfügt, besitzt es daher dort auch eine größere Elektrophilie und reagiert eher unter H-Abstraktion, während bei 10a solche Reaktionen nicht beobachtet werden.

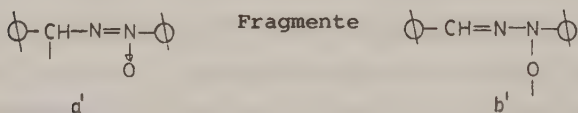
Allerdings ist die oben diskutierte Elektrophilie bzw. Nucleophilie von Radikalen nur ein Aspekt bei Radikalreaktionen. Eine weitere wichtige Voraussetzung wird beim Dimerisierungsverhalten von 23 und 10a deutlich. 10a dimerisiert glatt unter C-C -Verknüpfung, während 23 in Lösung nicht dimerisiert. Betrachtet man die Energiebilanz der Reaktionen, dann sieht man, daß bei der Dimerisierung der Verlust der Delokalisierungsenergie der Radikale kompensiert werden muß. Für Dialkylaminyloxide beträgt die Delokalisierungsenergie etwa 30 kcal/Mol, für konjugierte Aminyloxide wie 23 und 10a wird sie eher noch größer sein. Eine C-C -Verknüpfung wie bei 10a bringt einen Energiegewinn von ~ 83 kcal/Mol, während bei N-N -Verknüpfung nur ~ 39 kcal/Mol resultieren. Für 10a wird also der Verlust der Delokalisierungsenergie überkompensiert, während bei 23 ein Ener-

gieverlust entstehen müßte. Dies erklärt, warum die Amidinyloxide nicht dimerisieren.

Von Interesse ist nun noch die Frage, warum die Dimeren der Radikale 10 unter Ausbildung einer C-C -Bindung entstehen: Eine O-O -Verknüpfung scheidet nach den obigen energetischen Betrachtungen aus, doch sowohl eine C-C als auch eine C-O-N Verknüpfung käme energetisch in Frage (C-O: ~86 kcal/Mol).



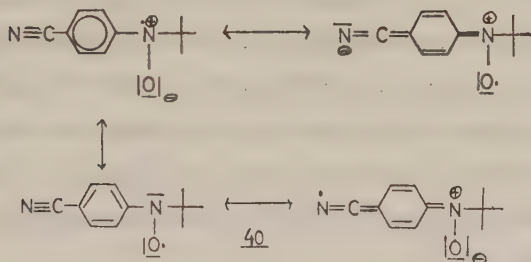
Aus der Tatsache, daß nur das Dimere a auftritt, muß geschlossen werden, daß das Fragment a' -das die Azoxygruppe enthält- insgesamt energieärmer ist als das andere denkbare Fragment b' und daß diese unterschiedliche Stabilisierung der beiden Fragmente bereits im Uebergangszustand eine entscheidende Begünstigung der C-C -Verknüpfung bewirkt.



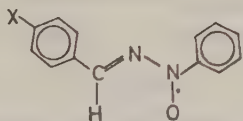
B 3 Benzaldehydhydrazonyloxide mit Elektronenacceptor-substituenten

Der Einfluß von Elektronenacceptor- oder Elektronendonatorsubstituenten auf die Kopplungskonstanten in Aminyloxiden ist bereits seit langem bekannt⁵⁷⁾. So führen elektronenabziehende Substituenten beim 4-Cyanophenyl-t-butylaminyloxid 40 zu einer

deutlichen Abnahme der Stickstoffkopplung. Die geänderte Elektronenverteilung kann durch folgende Grenzstrukturen verdeutlicht werden:



Um zu untersuchen, ob und in welchem Maße sich die Spindichte-
verteilung der Hydrazonyloxide verändert, wenn der Benzyliden-
rest mit Elektronenacceptorgruppen substituiert wird, wurden
die Radikale 41a und 41b dargestellt und ESR-spektroskopisch
vermessen.



X = -CN : 41a

X = -COOH : 41b

B 3.1 Darstellung

Die Darstellung der Radikale 41a und 41b erfolgte nach der in
Kapitel B 1.1 beschriebenen Weise. Die Phenylhydrazone wurden
mit m-Chlorperbenzoesäure oxidiert und in die dimeren Azoxy-
verbindungen 42a und 42b überführt. Die Dimeren wurden mit
verschiedenen spektroskopischen Methoden und durch Elementar-
analyse charakterisiert. Durch Erhitzen der Suspensionen der
Dimeren auf Temperaturen zwischen 100 und 130°C konnten die
Radikale 41a und 41b erzeugt werden.

B 3.2 ESR-Spektren

Die nach B 3.1 dargestellten Radikale liefern außerordentlich komplizierte Spektren. In Abbildung 9 ist das ESR-Spektrum von 4la wiedergegeben. Mit Sicherheit konnte nur die Kopplungskonstante des Aminyloxidstickstoffs mit 9.2 G entnommen werden, die erwartungsgemäß etwas kleiner ist als die der unsubstituierten Verbindung 10a. Auch das ESR-Spektrum von 4lb konnte nicht interpretiert werden. Damit sind keine weitergehenden Aussagen über eine Aenderung der Elektronenverteilung in diesen Molekülen möglich.

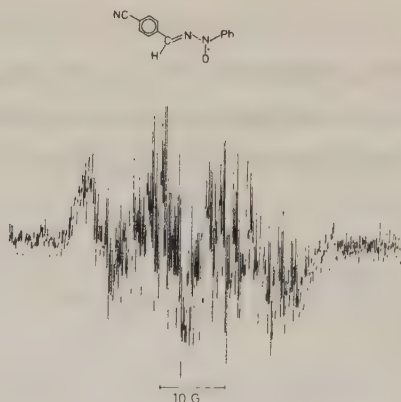
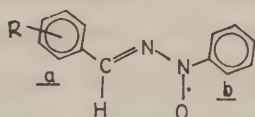


Abb.9: ESR-Spektrum von 4la in 3.5-Di-t-butyltoluol

B 4 Ortho-substituierte Benzaldehydhydrazone

Neben der Frage, welchen Einfluß elektronische Effekte auf die Spindichteverteilung der Hydrazone ausüben, sollte untersucht werden, wie sich Aenderungen der Molekülgeometrie auf die Elektronenverteilung auswirken. Das Radikal 10a besitzt

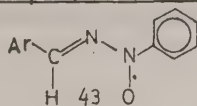
annähernd planare Struktur; die beiden Phenylkerne und die Hydrazonyloxidgruppe liegen ungefähr in einer Ebene. Substitution in meta- oder para-Position am Phenylkern a zeigt erwartungsgemäß keine sterischen Effekte auf die Struktur dieser Radikale. Demgegenüber kann die ortho-Substitution der Phenylkerne zu solchen Effekten führen.



B 4.1 Darstellung

Es wurden die Radikale 43a-c dargestellt und untersucht. Man synthetisiert zunächst die den Radikalen entsprechenden Dimeren 44a-c; sie werden durch Oxidation der Phenylhydrazone mit m-Chlorperbenzoesäure gewonnen. Die Dimeren wurden durch Elementaranalyse und durch verschiedene spektroskopische Methoden charakterisiert. Die Verbindungen 44a-c sind leicht gelb gefärbt und zeichnen sich wie die bereits früher beschriebenen Azoxyverbindungen durch schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.

Aryl	Radikal	Dimeres
$C_6H_4-CH_3-2$	<u>43a</u>	<u>44a</u>
$C_6H_2-(CH_3)_3-2.4.6$	<u>43b</u>	<u>44b</u>
$C_6H_2-(OCH_3)_3-2.4.6$	<u>43c</u>	<u>44c</u>



Die Radikale 43a-c erhält man durch Erhitzen der Suspensionen der Dimeren 44a-c in 3.5-Di-t-butyltoluol. Die Temperaturen zur Erzeugung der Radikale liegen zwischen 80 und 90°C; die Spaltung der Dimeren erfolgt reversibel. Im Unterschied zum Radikal 10a und seinen Analogon, die nach dem Abkühlen innerhalb weniger Minuten rekombinieren, bleibt bei 43a-c länger eine merkliche Radikalkonzentration erhalten. Das ortho-methyl-substituierte Radikal 43a kann noch ca. zwei Stunden nach dem Erhitzen ESR-spektroskopisch vermessen werden. Erst nach etwa 24 Stunden wird kein Radikal mehr beobachtet. Durch erneute Temperaturerhöhung kann das Radikal wieder erzeugt werden. Die Radikale 43b und 43c verhalten sich analog.

B 4.2 Analyse der ESR-Spektren

Die ESR-Spektren der Hydrazonyloxide 43a-c unterscheiden sich deutlich vom Spektrum der unsubstituierten Verbindung 10a. Vor allem fällt auf, daß die Spektrenlänge erheblich abnimmt.



Abb.10 : ESR-Spektrum von 43a in 3.5-Di-t-butyltoluol

Dem ESR-Spektrum von 43a, das in Abbildung 10 dargestellt ist, kann man die folgenden Kopplungen entnehmen. Der Aminyloxidstickstoff koppelt mit 10.5 G, die Protonen des unsubstituierten Phenylrings mit 2.6 G(3H) und 0.9 G(2H). Die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs beträgt 1.0 G. Die Protonen des Phenylkerns a tragen nicht zur Aufspaltung des Spektrums bei. Mit der Annahme, daß die Kopplungskonstante des Wasserstoffs am β -Kohlenstoff 4.5 G beträgt, konnte das Spektrum simuliert werden.

Die ESR-Spektren von 43b und 43c sind sowohl von der äußeren Form als auch von der Spektrenlänge ähnlich. Die Kopplung des Aminyloxidstickstoffs beträgt in beiden Radikalen 9.5 G. Der zweite Stickstoff koppelt mit 0.8 G. Die Kopplungen der Phenylprotonen (Phenylkern b) betragen 2.7 G(3H) und 1.0 G(2H). Da diese Kopplungen mit den für 43a ermittelten Konstanten nahezu übereinstimmen, muß die geringere Spektrenlänge auf eine Verkleinerung der Kopplung des Methinprotons zurückgehen. Tatsächlich findet man bei 43b und 43c für dieses Proton nur eine Kopplung von 1.0 G.

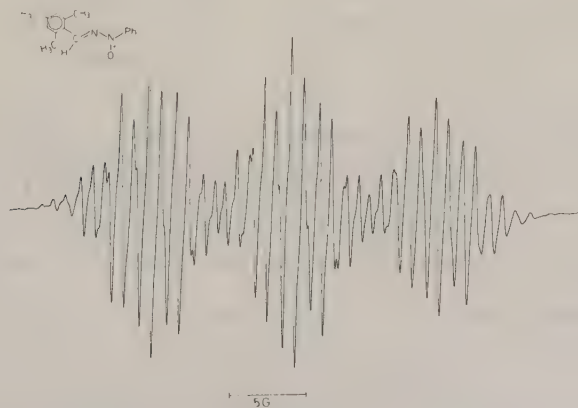


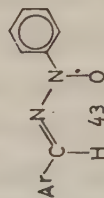
Abb.11: ESR-Spektrum von 43b in 3.5-Di-t-butyltoluol

Tabelle 7 ESR-Kopplungskonstanten der Hydrazoneoxyde 43

	a_{N1}^H	a_{N2}^H	a_{CH}^H	$a_{O,p}^H$	a_m^H
<u>43a</u>	10.5	1.0	4.5	2.6	0.9
<u>43b</u>	9.5	0.8	1.0	2.7	1.0
<u>43c</u>	9.5	0.8	1.0	2.7	1.0
<u>10a</u>	9.6	2.28	6.9	2.28	0.76

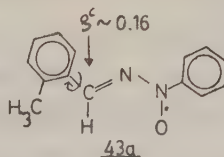
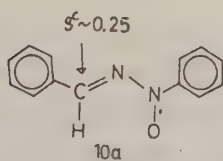
(nur die vergleichbaren
Positionen)

	Aryl
<u>43a</u>	$C_6H_4-CH_3-2$
<u>43b</u>	$C_6H_2-(CH_3)_3-2.4.6$
<u>43c</u>	$C_6H_2-(OCH_3)_3-2.4.6$



B 4.3 Diskussion

Vergleicht man die Spindichtevertellung der Radikale 10a und 43a, dann stellt man fest, daß die Spindichtevertellung am Aminyloxidstickstoff bei 43a mit $g^{N1} \sim 0.32$ etwas höher liegt als bei 10a mit $g^{N1} \sim 0.29$. Ebenso steigt die Spindichte im Phenylkern b an den ortho/para-Positionen von 0.084 (10a) auf 0.096 (43a). Die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs sinkt dagegen ab. Am auffälligsten ist allerdings der Rückgang der Spindichte am β -Kohlenstoff von ~ 0.25 (10a) auf ~ 0.16 (43a). Da die Protonen des Phenylkerns a bei 43a keine Aufspaltung im ESR-Spektrum hervorrufen, kann man davon ausgehen, daß nur noch wenig oder gar keine Spindichte in diesen Phenylkern gelangt. Dies bedeutet, daß der Arylrest a um die C-C -Achse aus der Molekülebene herausgedreht ist. Insgesamt wird bei 43a im Vergleich zu 10a die Spindichte im konjugierten π -System C=N auf etwa 2/3 reduziert.

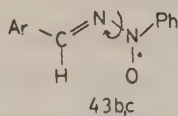


Die Radikale 43b und 43c zeigen eine deutlich andere Spindichtevertellung als 43a. Im Gegensatz zu 43a sinkt in diesen Radikalen die Spindichte am β -Kohlenstoff enorm ab und beträgt nur noch ~ 0.037 . Während die Spindichte im Phenylkern b gegenüber 43a unverändert bleibt, nimmt überraschenderweise g^{N1} nicht weiter zu, sondern sinkt leicht ab und liegt in der gleichen Größenordnung wie bei 10a (~ 0.29).

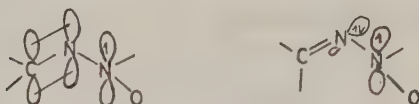
Die im Vergleich zu 43a erhebliche Verringerung der Spindichte

am β -Kohlenstoff führt zu dem Schluß, daß in den Radikalen 43b und 43c die Hydrazonyloxidgruppe nicht mehr planar ist, sondern daß hier eine Verdrillung um die N-N Bindung vorliegt.

Dieser Effekt läßt sich durch McLachlan-Rechnungen simulieren, indem der k_{NN} -Wert verkleinert wird ($k_{NN} = 1.0 - 0.2$). Für $k_{NN} = 0.4$ wird $g^{C\beta}$ mit 0.045 und g^{N2} mit -0.019 berechnet. Bei völliger Verdrillung kommt man in die Nähe der für Alkylphenylaminyloxide üblichen Werte.



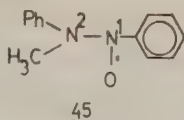
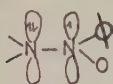
Offen war noch die Frage, wie sich die Verdrillung auf die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs auswirken sollte.



Ist die Hydrazonyloxidgruppe planar wie bei 10a, dann liegen die Orbitale des π -Systems in einer Ebene und das freie Elektronenpaar des zweiten Stickstoffs steht senkrecht zu dieser Ebene. Verdrillt man um die N-N Bindung, so wird die Wechselwirkung zwischen dem radikalischen Zentrum und dem C=N-Fragment kleiner. Mit wachsender Verdrillung sollte sich aber nun das freie Elektronenpaar von N^2 mehr und mehr der Ebene der π -Orbitale der Aminyloxidgruppe nähern. Als Folge davon könnte eine Wechselwirkung zwischen diesem Elektronenpaar und dem ungepaarten Elektron auftreten. Dem scheint aber die geringe Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs N^2 von 0.8 G zu

widersprechen.

Vergleiche mit Hydrazyloxiden zeigen, daß auch in Fällen, wo eine Wechselwirkung zwischen der Aminyloxidfunktion und dem freien Elektronenpaar des N^2 möglich wäre, nur eine kleine Kopplungskonstante a^{N2} resultiert. So findet man im Radikal 45 z.B. $a^{N1} = 12.19$ G und $a^{N2} = 0.57$ G⁵⁸).



Als Modell für eine solche Wechselwirkung wurden McLachlan-Rechnungen für ein Hydrazyloxid durchgeführt. Die Ergebnisse für diese Rechnungen sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Ebenfalls in Tabelle 8 sind die experimentellen und berechneten Spindichten der Radikale 43a und 43b vorgestellt. Für Radikal 43a wurde bei den Rechnungen eine völlige Verdrillung des Arylrestes um die C-C Bindung angenommen, die Hydrazonyloxidgruppe wurde als planar betrachtet. Für 43b wurde hingegen eine starke Verdrillung um die N-N Bindung angenommen, das heißt die Planarität der Hydrazonyloxidgruppe ist aufgehoben. Zum Vergleich ist in Tabelle 8 noch einmal die Spindichteverteilung des unsubstituierten Radikals 10a mit aufgeführt (nur die vergleichbaren Positionen sind angegeben).

Die Rechnungen für das Hydrazyloxid (Tab.8 letzte Spalte) zeigen eine erstaunlich kleine und positive Spindichte an N^2 ($g^{N2} = 0.045$).

Bei den Rechnungen für Radikal 43b (Verdrillung um die N-N Achse) sinkt die negative Spindichte am zweiten Stickstoff mit wachsender Verdrillung zahlenmäßig ständig ab: für $k_{NN} = 1.0$ beträgt sie noch -0.072, für $k_{NN} = 0.2$ nur noch -0.006. Geht

Position	<u>10a</u>		<u>43a</u>		<u>43b</u>		g_{ber}^{***}
	g^{exp}	g_{ber}^1	g^{exp}	g_{ber}^{*2}	g^{exp}	g_{ber}^{**3}	
O	-	0.378	-	0.419	-	0.527	0.364
N ¹	0.289	0.253	0.317	0.286	0.286	0.325	0.313
N ²	?	-0.060	?	-0.072	?	-0.019	+0.045
C _β	0.256	0.222	0.166	0.257	0.037	0.045	-
Phenyl: C	-	-0.033	-	-0.040	-	-0.044	-0.002
C _O	0.084	0.065	0.096	0.072	0.10	0.081	0.111
C _m	-0.028	-0.025	-0.033	-0.029	-0.037	-0.034	-0.034
C _p	0.084	0.074	0.096	0.064	0.10	0.073	0.128

Tabelle 8

* $h_{\text{O}} = 1.3$, $h_{\text{N}^1} = 1.5$, $h_{\text{N}^2} = 0.4$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{NN}} = 1.0$, $k_{\text{C=N}} = 1.2$,
 $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (Verdrillung des Arylrestes um die C-C Achse; 43a)

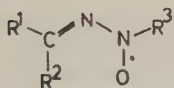
** $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}^1} = 1.5$, $h_{\text{N}^2} = 0.4$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{NN}} = 0.4$, $k_{\text{C=N}} = 1.2$,
 $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (Verdrillung um die N-N Achse; 43b)

*** $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}^1} = 1.5$, $h_{\text{N}^2} = 1.5$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{NN}} = 1.0$, $k_{\text{C-N}} = 1.0$
(Hydrazyloxid)

man davon aus, daß die verdrillten Radikale 43b und 43c andererseits auch durch das Modell des Hydrazyloxids angenähert werden können, dann kann es nicht ausgeschlossen werden, daß bei starker Verdrillung g_{N^2} nicht mehr negativ bleibt, sondern positiv wird. Durch diesen Vorzeichenwechsel könnte erklärt werden, warum die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs einerseits bei 43a und andererseits bei 43b,c trotz starker Änderung der Molekülgeometrie dem Betrag nach noch ungefähr gleich ist.

B 5 Ketonhydrazonyloxide

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Hydrazonyloxide beschrieben, die am β -Kohlenstoff einen Arylrest und ein Wasserstoffatom besitzen. Im folgenden sollen Hydrazonyloxide vorgestellt werden, die in β -Stellung zum radikalischen Zentrum verschiedene Reste R^1 und R^2 ($R^1, R^2 \neq H$) tragen. Es soll untersucht werden, welche Effekte die Substituenten auf die Struktur dieser Radikale und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ausüben. Es wurden sowohl Hydrazonyloxide hergestellt, die am β -Kohlenstoff alkyl-arylsubstituiert sind als auch dialkylsubstituierte Hydrazonyloxide. Außerdem wird ein N^1 -t-butylsubstituiertes Radikal beschrieben.



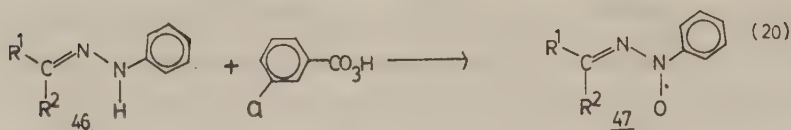
$R^1, R^2, R^3 = \text{Alkyl oder Phenyl}$

B 5.1 Keton- N^1 -phenylhydrazonyloxide

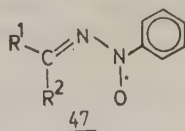
B 5.1.1 Darstellung

Zur Darstellung dieser Radikale kann man in ähnlicher Weise vorgehen wie bei den bisher beschriebenen Hydrazonyloxiden. Man oxidiert die entsprechenden Ketonphenylhydrazone mit m-Chlorperbenzoesäure bei Zimmertemperatur und erhält bereits bei 20 bis 30°C eine merkliche Radikalkonzentration. Im Gegensatz zu den Benzaldehydhydrazonyloxiden ($R^1 = \text{Aryl}, R^2 = H$) kann man bei der Oxidation der Ketonphenylhydrazone keine dimeren Azoxyverbindungen mehr isolieren. Aus der Tatsache, daß bei einigen Radikalen durch Erwärmen der Reaktionslösung eine Erhöhung der Radikalkonzentration auftritt, kann aber geschlos-

sen werden, daß es auch hier mindestens teilweise zur Ausbildung von Dimeren kommt.



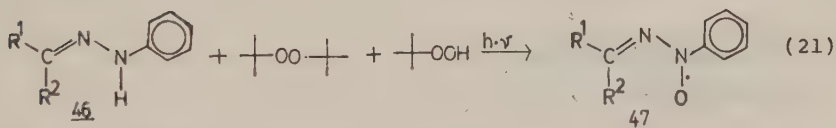
Die auf diese Weise hergestellten Radikale 47 sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Je nach der Art der Substituenten wurden die Radikale bereits bei Zimmertemperatur vermessen, sonst wurde auf 30-40°C erwärmt. Die Hydrazoneoxyde sind nur wenigen Stunden stabil. Durch nochmaliges Erwärmen kann keine erneute Zunahme der Radikalkonzentration erhalten werden; es tritt also keine reversible Dimerenbildung auf.



Radikal	R ¹	R ²
<u>47a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃
<u>47b</u>	C ₄ H ₉ -t	C ₆ H ₅
<u>47c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<u>47d</u>	Ad ¹	CH ₃
<u>47e</u>	C ₄ H ₉ -t	C ₃ H ₇ -i

Tabelle 9

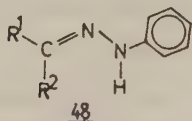
Die Radikale 47a-c konnten teilweise auch durch Belichten der Phenylhydrazone in Gegenwart von Di-t-butylperoxid und t-Butylhydroperoxid erhalten werden. Die Belichtung erfolgte bei -40 bis +20°C in der Meßzelle des ESR-Gerätes. Die Belichtung bei tieferen Temperaturen führte aber oft nur zu ungenügenden Radikalkonzentrationen. Erhöhte man aber die Temperatur während des Belichtens, dann zersetzte sich das zunächst gebildete Radikal wieder. In einigen Fällen bilden sich Folgeradikale. Daher scheint die Methode der Persäureoxidation besser zur Darstellung der Hydrazonyloxide geeignet.



Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, gelang die Darstellung von Hydrazonyloxiden, die dialky-, diphenyl- oder alkylarylsubstituiert sind. Dialkylsubstituierte Radikale wie 47d und 47e waren nur herstellbar, wenn zumindest ein Substituent R^1 oder R^2 sterisch anspruchsvoll ist. So trägt zum Beispiel der Kohlenstoff in 47d die große Adamantylgruppe und in 47e die t-Butylgruppe. Alle Versuche zur Darstellung von solchen Hydrazonyloxiden mit sterisch wenig anspruchsvollen Alkylgruppen wie $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Methyl, Aethyl oder Cyclohexyl}$ mißlangen.

Außerdem wurde die Darstellung von Hydrazonyloxiden mit Elektronenacceptorsubstituenten in β -Position versucht. Geht man davon aus, daß das Radikal 10a in dieser Position eine hohe Spindichte besitzt, dann könnte man vermuten, daß die Substitution von Wasserstoff durch eine elektronenabziehende Gruppe zur Stabilisierung des Radikals beiträgt. Ein solcher Effekt wurde

für Vinylaminyloxide vor einiger Zeit nachgewiesen¹²⁾. Im Falle der Hydrazonyloxide wurde allerdings bei der Oxidation der Phenylhydrazone 48a-d kein Radikal gebildet.



48a: $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_3 - \overset{|}{C} = O$

48b: $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_5 - \overset{|}{C} = O$

48c: $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = Cl$

48d: $R^1 = CN$, $R^2 = COOEt$

Auch Belichten in Gegenwart von Di-t-butylperoxid und t-Butylhydroperoxid führte nicht zum gewünschten Ergebnis.

B 5.1.2 ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum des Radikals 47a ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$) erhält man, indem man nach Aufarbeiten der Reaktionslösung leicht erwärmt. Die Kopplung des Aminyloxidstickstoffs beträgt 9.8 G.

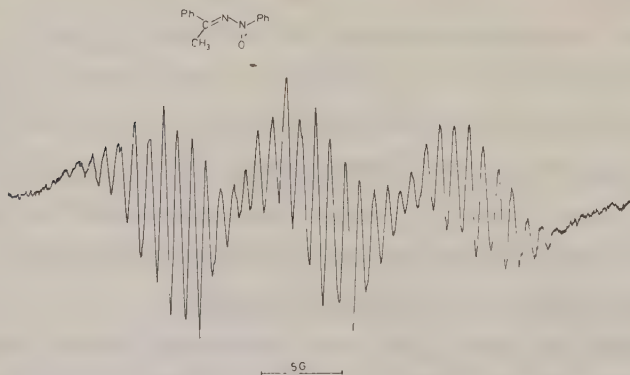
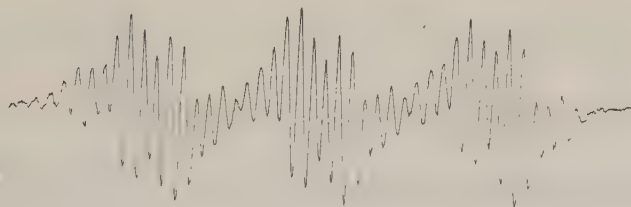


Abb.12: ESR-Spektrum von 47a in 3.5-Di-t-butyltoluol

Die Protonen des Phenylkerns, der dem radikalischen Zentrum

benachbart ist, koppeln mit 2.75 G (3H) und 0.9 G (2H). Mit der Annahme, daß der zweite Stickstoff mit 1.0 G und die Methylprotonen ebenfalls mit 1.0 G (3H) koppeln, ließ sich das Spektrum mit dem Computer simulieren. Die Protonen des zweiten Phenylrings zeigen keine Kopplung.

Demgegenüber kann das Aminyloxid 47b unmittelbar nach der Persäureoxidation bei Zimmertemperatur vermessen werden. Dem ESR-Spektrum kann man die große Stickstoffkopplung mit $a^N_1 = 10.4$ G entnehmen. Die Phenylprotonen koppeln mit 2.4 G (3H) und 0.9 G (2H). Die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs beträgt $a^N_2 = 0.85$ G.



5G

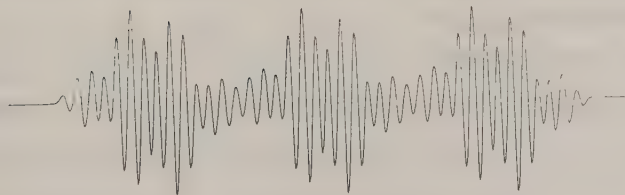
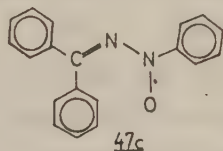


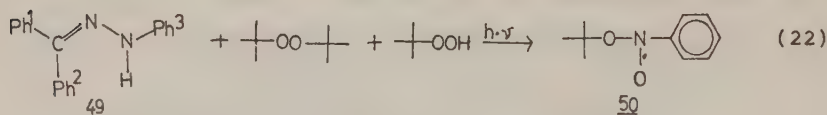
Abb.13: ESR-Spektrum von 47b in Toluol;

darunter Computersimulation

Oxidiert man Benzophenonphenylhydrazon mit Persäure, dann erhält man ein sehr schlecht aufgelöstes ESR-Spektrum. Man erkennt eine Tripletttaufspaltung, aus der die Kopplung des Aminyloxidstickstoffs mit $a^N = 9.2$ G abgelesen werden kann.

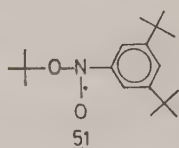


Auch der Versuch, das Hydrazonyloxid 47c durch Belichten des entsprechenden Hydrazons zu erhalten, blieb ohne Erfolg (Gl.22). Man erhielt in diesem Fall ein anderes Radikal, das allein schon aufgrund seiner großen Stickstoffkopplung von 14.8 G nicht das Radikal 47c sein konnte.



Diese Kopplungskonstante wies vielmehr auf ein Alkoxyphenylaminoyloxid hin. Die Protonen koppeln mit 3.0 G (3H) und 1.0 G (2H). Die Kopplungskonstanten stimmen überein mit den von Danen⁵⁹⁾ angegebenen Werten für Radikal 50.

Versuche mit Benzophenon-3.5-di-t-butylphenylhydrazon führen zum analogen Radikal 51. Dies zeigt eindeutig, daß der Arylrest des Alkoxyradikals aus dem Phenylrest Ph^3 des Hydrazons stammt. Die genaue Bildungsweise des Radikals ist noch unklar.



Bei der Oxidation des 1-Adamantylmethylketonphenylhydrazons mit m-Chlorperbenzoesäure erhält man bereits bei Zimmertemperatur eine merkliche Radikalkonzentration von 47d. Durch leichtes Erwärmen auf 40°C kann man die Konzentration erhöhen; starkes Erwärmen führt zur Zersetzung.

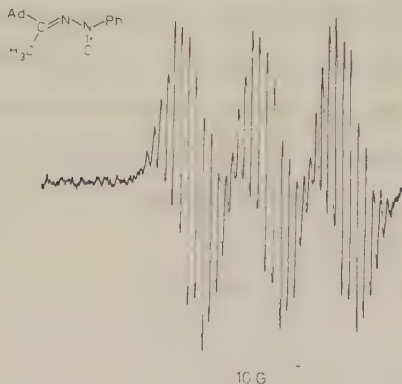


Abb.14: ESR-Spektrum von 47d in Toluol

Das ESR-Spektrum konnte mit den folgenden Kopplungskonstanten simuliert werden:

$a^{\text{N}1} = 9.8 \text{ G}$, $a^{\text{N}2} = 1.0 \text{ G}$, $a^{\text{H}} = 2.8 \text{ G}$ (3H), $a^{\text{H}} = 0.9 \text{ G}$ (2H) und $a^{\text{H}} = 1.0 \text{ G}$ (CH_3).

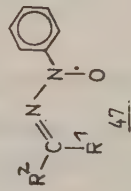
Die Persäureoxidation des Isopropyl-t-butylketonphenylhydrazons führt zum Radikal 47e. Man kann dem Spektrum, das nur eine schlecht aufgelöste Hyperfeinstruktur besitzt, lediglich die größeren Kopplungskonstanten entnehmen. Die große Triplettaufspaltung des Aminyloxidstickstoffs beträgt 10.75 G ; weiter kann man die Kopplung der ortho/para-Protonen mit $a^{\text{H}} = 2.5 \text{ G}$ (3H) ablesen. Die anderen Kopplungskonstanten sind infolge der großen Linienbreite nicht aufgelöst. (Die Kopplungskonstanten dieser Hydrazonyloxide sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.)

ESR-Kopplungskonstanten der Hydrazoneoxyde 47

	R^1	R^2	a^{N1}	a^{N2}	$a_{O,p}^H$	a_m^H	$a^{H(R^1, R^2)}$
<u>47a</u>	CH_3	C_6H_5	9.8	1.0	2.75	0.9	1.0 (CH_3)
<u>47b</u>	Ph	+	10.4	0.85	2.4	0.9	-
<u>47c</u>	Ph	Ph	9.2	*	*	*	-
<u>47d</u>	CH_3	Ad^1	9.8	1.0	2.8	0.9	1.0 (CH_3)
<u>47e</u>	Y	+	10.75	*	2.5	*	-

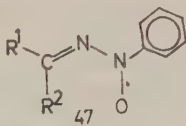
* nicht aufgelöst

Tabelle 10



B 5.1.3 Diskussion

Die in Kapitel B 5.1 vorgestellten Hydrazonyloxide zeigen mit Ausnahme von 47c eine Kopplung des Aminyloxidstickstoffs zwischen 9.8 und 10.7 G. Mit $Q_{NN}^N = 33.11$ G kann man die Spindichte am Stickstoff berechnen: sie liegt zwischen 0.295 und 0.324. Die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs beträgt ungefähr 0.85 bis 1.0 G. Die Spindichte im Phenylkern, der dem radikalischen Zentrum benachbart ist, kann mit Hilfe der McConnell-Beziehung berechnet werden. $g_{O,p}^C$ liegt zwischen 0.088 und 0.103, g_m^C beträgt -0.033.



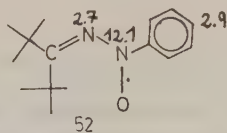
In den Radikalen 47b ($R^1 = \text{---}$, $R^2 = \text{Ph}$) und 47e ($R^1 = \text{---}$, $R^2 = \text{---}$) kann man keine Aussage über die Spindichte am β -Kohlenstoff treffen. Demgegenüber hat man in den Radikalen 47a und 47d durch die Methylgruppe am β -Kohlenstoff die Möglichkeit, die Spindichte in dieser Position zu bestimmen. In beiden Radikalen koppeln die Protonen der Methylgruppen mit 1.0 G. Gleichung (23) liefert den Zusammenhang zwischen der Spindichte am Kohlenstoff und der durch Hyperkonjugation bewirkten Kopplung der Methylprotonen.⁶⁰⁾

$$a_{CH_3}^H = a_{CH_3}^H \cdot g^C \quad (23)$$

Mit $Q_{C-CH_3}^H = 29.3$ G⁶¹⁾ läßt sich die Spindichte am Kohlenstoff für beide Radikale zu $g^C = 0.034$ bestimmen. Da die Radikale 47b,e in den übrigen Positionen sehr ähnliche Kopplungskonstan-

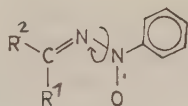
ten besitzen, kann man davon ausgehen, daß auch in 47b und 47e die Spindichte am β -Kohlenstoff ca. 0.03 beträgt.

Insgesamt kann man feststellen, daß sich die für die Radikale 47 ermittelten Kopplungsparameter sehr ähneln, obwohl die Substituenten R^1 und R^2 sehr verschieden sind. So lassen sich zum Beispiel zwischen den Daten des alkyl-arylsubstituierten Radikals 47a und des dialkylsubstituierten Radikals 47d nur geringfügige Unterschiede feststellen. Die von W. Ahrens und A. Berndt⁶²⁾ für das Radikal 52 angegebenen Kopplungskonstanten sind mit den hier diskutierten Ergebnissen vergleichbar, wenn man berücksichtigt, daß infolge der beiden t-Butylgruppen das Radikal 52 noch stärker verdreht ist.



Vergleicht man nun die experimentellen Spindichten der Radikale 10a und 47, dann sieht man, daß sich die Spindichteverteilung erheblich verändert hat. Am Aminyloxidstickstoff und in den ortho/para-Positionen des benachbarten Phenylkerns ist eine leichte Zunahme der Spindichte zu verzeichnen. Demgegenüber hat die Spindichte im konjugierten π -System $C=N$ bei 47 enorm abgenommen. Die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs geht von 2.28 G auf 1.0 G zurück und die Spindichte am β -Kohlenstoff sinkt von ~ 0.25 auf ~ 0.03 . Im Radikal 10a ist g^C etwa 7.5 mal größer als bei den Radikalen 47. Offenbar kann in diesen Radikalen das ungepaarte Elektron nur noch in geringem Maße in die konjugierte Gruppe delokalisieren. Die Spindichte am

β -Kohlenstoffatom liegt mit 0.03 in der Größenordnung, die auch für das Radikal 43b ($R^1 = H, R^2 = 2.4.6$ -Trimethylphenyl) gefunden wurde (vgl.Kap.B4). Da auch die Spindichte an den anderen Zentren von 47 -insbesondere bei 47a und 47d- den für 43b ermittelten Werten entsprechen, muß für die Radikale 47 eine ganz ähnliche Struktur wie für 43b angenommen werden. Dies bedeutet, daß die Hydrazonyloxide 47 ebenfalls um die N-N Bindung verdreht sind.



B 5.1.4 Spindichteberechnungen

Die Spindichteberechnungen der Hydrazonyloxide 47 können mit den gleichen Werten wie für 43b vorgenommen werden. Simuliert man eine Verdrehung um die N-N Bindung um 65° , dann erhält man eine gute Uebereinstimmung. Der Verdrehungswinkel wurde mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:³⁹⁾

$$k_{xy}(\varphi) = k_{xy}(0) \cdot \cos \varphi \quad (24)$$

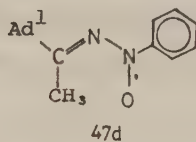
Position	g^{exp}_{47d}	$g^{\text{ber}*}_1$	$g^{\text{ber}**}_2$
O	-	0.419	0.527
N ¹	0.295	0.286	0.325
N ²	?	-0.072	-0.019
C _{β}	0.034	0.257	0.045
Phenyl C	-	-0.040	-0.044
ortho	0.103	0.072	0.081
meta	-0.033	-0.029	-0.034
para	0.103	0.064	0.073
		(unverdreht)	(verdreht)

Tabelle 11

(Die verwendeten Parameter sind auf S.64 angegeben.)

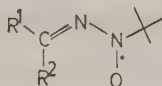
$$^* \quad h_O=1.3, \quad h_N^1=1.5, \quad h_N^2=0.4, \quad k_{NO}=1.6, \quad k_{C=N}=1.2, \quad k_{C-N}=1.0 \\ k_{NN}=1.0 \quad (\text{unverdrillt})$$

$$^{**} \quad h_O=1.2, \quad h_N^1=1.5, \quad h_N^2=0.4, \quad k_{NO}=1.6, \quad k_{C=N}=1.2, \quad k_{C-N}=1.0 \\ k_{NN}=0.4 \quad (\text{verdrillt})$$



B 5.2 Keton-N¹-t-butylhydrazonyloxide

Alle bisher vorgestellten Hydrazonyloxide tragen am Aminyl-oxidstickstoff einen Phenylrest. Von Interesse war nun auch die Darstellung und Untersuchung von N¹-t-butylsubstituierten Radikalen.

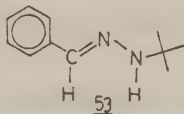


B 5.2.1 Darstellung

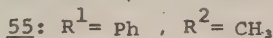
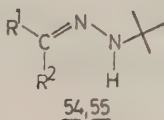
Zur Darstellung dieser Radikale boten sich zunächst die Wege an, die bei den phenylsubstituierten Analogen angewandt wurden. Dies war zum einen die Oxidation der Phenylhydrazone mit Persäure oder die Belichtung der Hydrazone in Gegenwart von Di-t-butylperoxid und t-Butylhydroperoxid.

Zunächst wurden die entsprechend substituierten t-Butylhydrazone hergestellt. Beim Versuch der Umwandlung der Hydrazone in die Hydrazonyloxide traten aber Schwierigkeiten auf. So kann

man bei der Umsetzung des Benzaldehyd-t-butylhydrazons 53 mit Persäure die Bildung des Hydrazonyloxids nicht nachweisen. Während Benzaldehydphenylhydrazon bei der Persäureoxidation das dimere "Bergmann-oxid" liefert, entsteht bei 53 kein vergleichbares Produkt. Auch Belichtung von 53 in Gegenwart von Di-t-butylperoxid und t-Butylhydroperoxid führt nicht zum Erfolg.

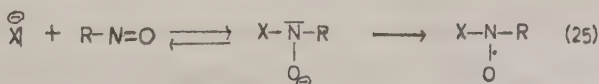


Auch Keton-t-butylhydrazone wie 54 und 55 konnten nicht in die Hydrazonyloxide überführt werden. Weitere t-Butylhydrazone wurden noch synthetisiert und umgesetzt, aber in allen Fällen konnte nicht das gewünschte Radikal erhalten werden.



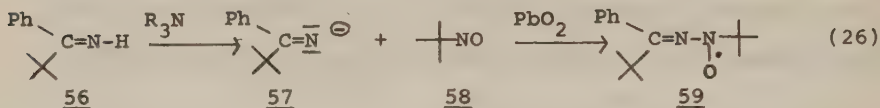
Da die t-butylsubstituierten Hydrazonyloxide nicht nach den oben beschriebenen Wegen aus den Hydrazonen darstellbar waren, wurde eine andere Darstellungsweise gewählt.

Setzt man ein Nucleophil X mit einer Nitrosoverbindung $R-N=O$ um, so kann sich das Nucleophil im Rahmen eines Gleichgewichtes an die Nitrosogruppe addieren ⁶³⁾, Oxidation der Reaktionsmischung kann dann zum Aminyloxid führen.



Zur Darstellung von 59 wurde Phenyl-t-butylketimin 56 zunächst

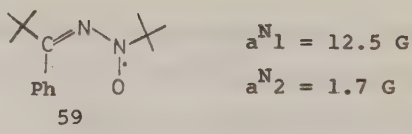
mit einer Base in Benzol geschüttelt, um das Ketiminanion 57 zu erzeugen. Die benzolische Lösung wird dann mit 2-Methyl-2-nitrosopropan 58 versetzt und anschließend durch Zugabe von Bleidioxid oxidiert.



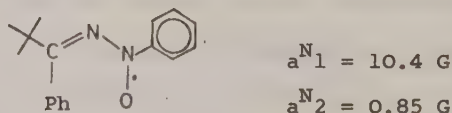
Man erhält das Radikal 59, dessen ESR-Spektrum durch das Spektrum von Di-t-butylaminyloxid 60 überlagert ist. Nach etwa 15 bis 20 Minuten nimmt die Konzentration an 59 merklich ab; nach etwa 30 Minuten ist das Radikal verschwunden.

B 5.2.2 ESR-Spektrum und Diskussion

Am ESR-Spektrum von 59 kann man deutlich zwei Triplettaufspaltungen erkennen mit den Kopplungskonstanten $a^{\text{N}1} = 12.5 \text{ G}$ und $a^{\text{N}2} = 1.7 \text{ G}$.



Gegenüber den in Kapitel B 5.1 diskutierten N^1 -phenylsubstituierten Radikalen 47 steigt die Kopplung des Aminyloxidstickstoffs von 10.4 G (47b) auf 12.5 G (59). Auch die Kopplungskonstante des zweiten Stickstoffs vergrößert sich leicht.

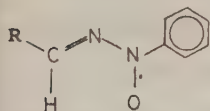


Eine Zunahme der Spindichte an den beiden Stickstoffatomen war

auch zu erwarten, da bei 59 infolge des Ersatzes des Phenylkerns durch eine t-Butylgruppe die Delokalisierungsmöglichkeiten des ungepaarten Elektrons stark eingeschränkt werden. Wegen der vergleichbaren sterischen Verhältnisse bei 47b und 59 kann man auch für 59 eine starke Verdrillung um die N-N Bindung erwarten, so daß auch für dieses Radikal eine ähnlich geringe Spindichte in β -Position angenommen werden muß ($g^C_{\beta,47b} \sim 0.03$).

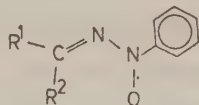
B 6 Zusammenfassende Diskussion

Es wurden verschiedene Typen offenkettiger Hydrazonyloxide A, B und C dargestellt und untersucht.



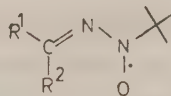
R = Aryl

A



$R^1, R^2 =$ Alkyl, Phenyl

B



C

Typ A (Benzaldehydhydrazonyloxide)

1.

Ist der Arylrest unsubstituiert oder nur in meta-oder para-Stellung substituiert, dann sind die erhaltenen Aminyloxide planar. Sie zeichnen sich durch ungestörte Konjugation des ungepaarten Elektrons mit dem π -System aus. Als Folge davon findet man eine hohe Spindichte am β -Kohlenstoffatom ($g^C_{\beta} \sim 0.25$). Die β -Position ist in diesen Radikalen auch der Ort der höchsten Reaktivität: man kann verschiedene nucleophile Reaktionen durchführen. Die Hydrazonyloxide des Typs A 1 dimerisieren außerordentlich rasch und reversibel über die β -Position unter C-C

Verknüpfung.

2.

Im ortho-methylsubstituierten Radikal 43a wird der Arylrest um die C-C Achse aus der Molekülebene gedreht; es gelangt kaum noch Spindichte in diesen Molekülteil. Man beobachtet bei 43a eine im Vergleich zu 10a etwas geringere Konjugation der C=N-Gruppe mit dem radikalischen Zentrum: die Spindichte geht dort auf etwa 2/3 zurück.

Ortho-ortho'-substituierte Benzaldehydhydrazonyloxide wie 43b und 43c büßen infolge der wachsenden sterischen Hinderung die Planarität der Hydrazonyloxidgruppe ein. Sie sind um die N-N Bindung verdrillt. Dies führt zu einer erheblichen Reduzierung der Spindichte am β -Kohlenstoffatom ($g_{\beta}^C \sim 0.03$). Diese Radikale ähneln in ihrer Spindichteverteilung eher den Ketonhydrazonyloxiden (Typ B). Dimerisierung ist hier allerdings noch möglich.

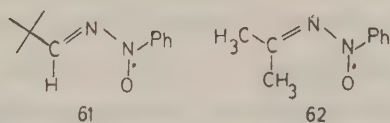
Typ B (Keton-N¹-phenylhydrazonyloxide)

Ersetzt man aber das Wasserstoffatom am β -Kohlenstoff durch sterisch anspruchsvollere Reste wie z.B. die t-Butylgruppe, dann erhält man die Hydrazonyloxide des Typs B. Sie sind im Gegensatz zu Typ A 1 alle nicht mehr planar. Es findet nur noch eine geringe Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die C=N-Gruppe statt; diese Gruppe ist gegen die Aminyloxidfunktion entlang der N-N Achse verdrillt. Infolge der Verdrillung sinkt die Spindichte in der β -Position deutlich ab. Wegen der geringeren Spindichte am Kohlenstoff und der größeren sterischen Hinderung findet in diesen Radikalen kaum noch Dimerisierung statt.

Typ C (Keton-N¹-t-butylhydrazonyloxide)

Wie bei den Radikalen des Typs B besitzt auch das Hydrazonyloxid des Typs C geringe Spindichte in β -Stellung. Auch hier liegt eine Verdrillung um die N-N Bindung vor. Das ungepaarte Elektron delokalisiert kaum noch in die C=N-Gruppe.

Radikale des Typs A, die anstelle eines Arylrestes eine Alkylgruppe tragen wie z.B. 61 waren nicht darstellbar. Ebenso konnten dialkylsubstituierte Radikale des Typs B mit sterisch anspruchslosen Gruppen wie Methyl- (62) oder Aethylresten nicht nachgewiesen werden. Bei 61 und 62 konnte nach der Persäureoxidation der entsprechenden Phenylhydrazone auch keine Dimerenbildung festgestellt werden.

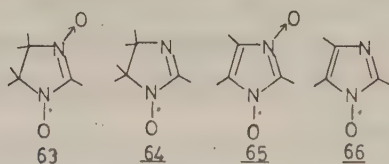


Die Untersuchungen zeigen eindeutig, daß die Art der Substituenten am Hydrazonylkohlenstoff von entscheidender Bedeutung für die Bildung und Stabilität der Hydrazonyloxide ist. Denn diese Radikale waren nur herstellbar, wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt sind: entweder wird der β -Kohlenstoff durch raumerfüllende Gruppen sterisch abgeschirmt und als Folge davon sind die Radikale so stabilisiert, daß sie vermessen werden können. Oder bei fehlender sterischer Hinderung muß der Kohlenstoff arylsubstituiert sein, denn dann tritt Dimerenbildung auf und die Radikale können durch Thermolyse erhalten werden. Alle Versuche zur Darstellung sterisch ungehinderter Hydrazo-

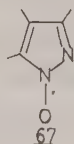
nyloxide, die am β -Kohlenstoff nicht arylsubstituiert sind, schlugen fehl.

C Cyclische Hydrazonyloxide

Eine Reihe cyclischer Aminyloxide, die zwei Stickstoffatome im Ring besitzen, ist seit langem bekannt. Untersucht wurden vor allem Imidazolidinyl-oxide⁶⁴⁾ wie 63 und 64, aber auch einige Imidazolyl-1-oxide und Imidazolyl-1.3-dioxide^{65,66)}.

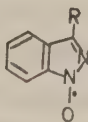
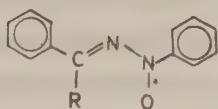


Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stellte sich nun die Frage, zu welchen Ergebnissen man gelangt, wenn man die für die untersuchten Radikale charakteristische Hydrazonyloxidgruppe in einem Fünfring fixiert. Daher sollten Pyrazolyl-1-oxide 67 erstmals dargestellt und ESR-spektroskopisch untersucht werden. Pyrazolyl-1-oxide enthalten neben der Hydrazonyloxidgruppe auch eine C=C -Doppelbindung in Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum; sie können daher sowohl mit den Hydrazonyloxiden als auch mit den Vinylaminyloxiden in Beziehung gebracht werden. Die ESR-Spektren sollen Aufschluß über die Spindichteverteilung in diesen Radikalen geben.

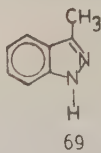
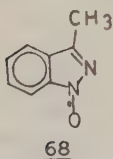


C 1 Versuche zur Darstellung des 3-Methylindazolyl-1-oxids

Die Untersuchung der offenkettigen Hydrazonyloxide zeigte, daß beständige Radikale erhalten werden, wenn der β -Kohlenstoff und der Aminyloxidstickstoff phenylsubstituiert sind.



Aus diesen Gründen kann man erwarten, daß auch dann beständige Radikale erhalten werden, wenn man die beiden Enden der Hydrazonyloxidgruppe über einen Phenylrest verknüpft. (Mit $R = CH_3$, würde man noch ein planares System erwarten.) Daher wurde versucht, Radikal 68 herzustellen.



Da die 1-Hydroxyverbindung in der Literatur nicht beschrieben war, aus der man das Radikal 68 durch Oxidation möglicherweise erhalten kann, wurde eine andere Darstellungsweise gewählt.

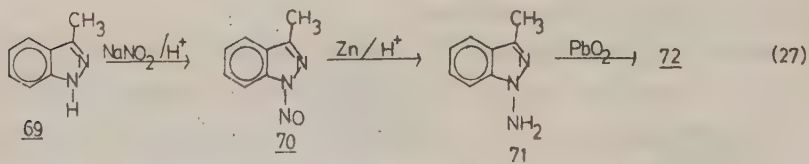
Als Ausgangsverbindung wurde das 3-Methylindazol 69 dargestellt⁶⁷⁾. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um zum Radikal 68 zu gelangen.

1. Das Amin wurde mit m-Chlorperbenzoesäure in Aether behandelt. Die Entstehung des Radikals 68 konnte aber nicht nachgewiesen werden.
2. Belichtung des 3-Methylindazols 69 in Gegenwart von Di-t-

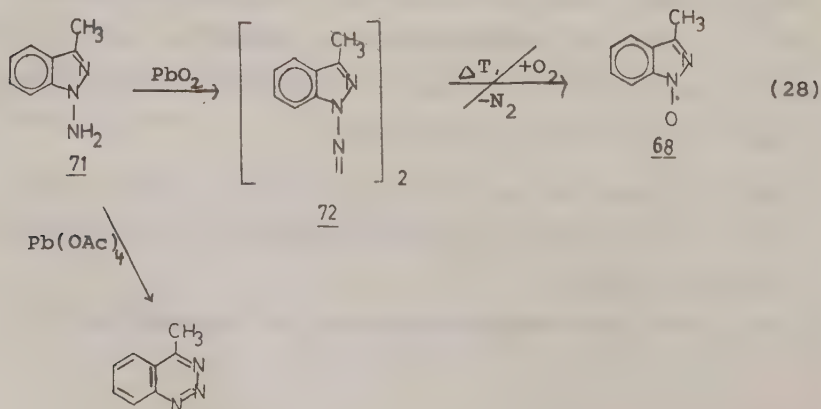
butylperoxid und t-Butylhydroperoxid führte ebenfalls nicht zum Radikal 68. Die Belichtung wurde bei verschiedenen Temperaturen in der Meßzelle des ESR-Gerätes durchgeführt.

3. Als weitere Möglichkeit bot sich eine vor allem von Nelsen⁶⁸⁾ entwickelte Methode zur Darstellung von Aminyloxiden an. Man stellt hier zunächst aus den entsprechenden Aminen durch milde Oxidationsmittel die Hydrazine oder Tetrazene her und zersetzt diese dann thermisch oder photolytisch in Gegenwart von Luftsauerstoff⁶⁹⁾. Nach dieser Methode wurde bereits eine ganze Reihe von Aminyloxiden dargestellt⁴²⁾.

Ausgehend vom 3-Methylindazol 69 wurde zunächst die N-Nitrosoverbindung synthetisiert⁶⁷⁾. 70 wurde mit Zinkpulver in saurer Lösung zum 1-Amino-3-methylindazol reduziert.



(Eine andere Darstellungsweise für 71 wurde von C.W.Rees et al. beschrieben⁷⁰⁾.) Das 1-Amino-methylindazol 71 wurde sofort mit Bleidioxid in Chloroform weiter umgesetzt; man erhält in sehr geringen Mengen das Tetrazen 72.



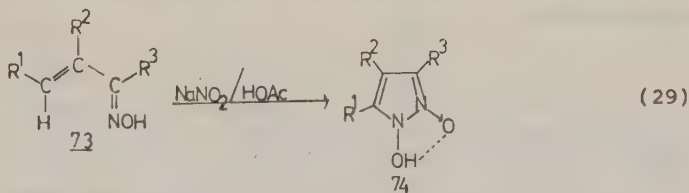
(Diese geringe Ausbeute ist wahrscheinlich auf Bildung von Benzotriazen in einer Konkurrenzreaktion zurückzuführen. Rees konnte zeigen, daß bei der Oxidation von 71 mit Bleitetraacetat in Methylenchlorid unter Ringöffnung hauptsächlich 4-Methyl-1.2.3-benzotriazen entsteht⁷⁰⁾.) Das Tetrazen 72 wurde massenspektroskopisch nachgewiesen.

Alle Versuche aber, das Tetrazen durch Photolyse oder Thermolyse in das Aminyloxid zu überführen, schlugen fehl. Das gewünschte Indazyloxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

C 2 Pyrazolyl-1-oxide

C 2.1 Darstellung der 1-Hydroxypyrazol-2-oxide

Nitrosiert man α,β -ungesättigte Oxime, die in α -Stellung substituiert sind, dann erhält man unter Ringschlußreaktion die entsprechenden 1-Hydroxypyrazol-2-oxide.⁷¹⁾



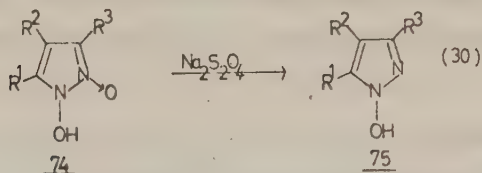
(Oxime, die in α -Stellung ein Wasserstoffatom tragen, liefern nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen solche Produkte^{72,73)}).

Zur Darstellung von 74 wurden die Oxime 73 in Eisessig gerührt und bei 0°C mit der äquimolaren Menge Natriumnitrit versetzt.

	R ¹	R ²	R ³
<u>74a</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃
<u>74b</u>	Ph	CH ₃	Ph
<u>74c</u>	Ph	Ph	Ph

C 2.2 Darstellung der 1-Hydroxypyrazole

Ähnlich wie bei der Reduktion von Nitronen mit Triphenylphosphin⁷⁴⁾ kann man die 1-Hydroxypyrazol-2-oxide durch Reduktionsmittel in die 1-Hydroxypyrazole umwandeln. Man erhitzt die Verbindungen 74 hierzu mehrere Stunden mit einem Ueberschuß an Natriumdithionit. Nach dieser Methode wurden 1969 erstmals einige 1-Hydroxypyrazole hergestellt.^{71a)}



Während 74a und 74b sich mühelos in die reduzierte Form umwandeln lassen, führte die Reduktion bei 74c ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Ph}$) nicht zum gewünschten Produkt. Man isoliert wieder die Ausgangsverbindung.

	R^1	R^2	R^3
<u>75a</u>	CH_3	CH_3	CH_3
<u>75b</u>	Ph	CH_3	Ph

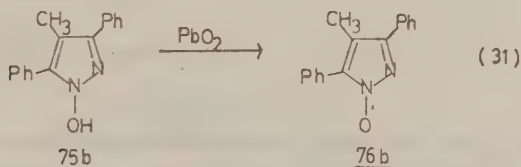
Die entstandenen 1-Hydroxypyrazole wurden durch spektroskopische Methoden eindeutig charakterisiert.

C 2.3 Oxidation der 1-Hydroxypyrazole

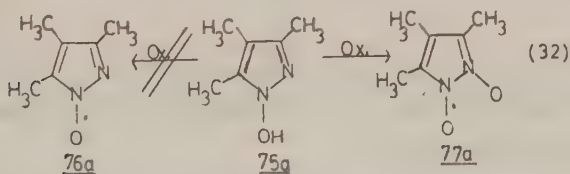
Oxidation der 1-Hydroxypyrazole 75a und 75b sollte mit Bleidioxid unter Wasserstoffabstraktion zu den gewünschten Pyra-

zolyloxiden führen. Tatsächlich beobachtet man, daß in beiden Fällen ein Radikal gebildet wird. Allerdings reagieren 75a und 75b bei der Oxidation sehr verschieden.

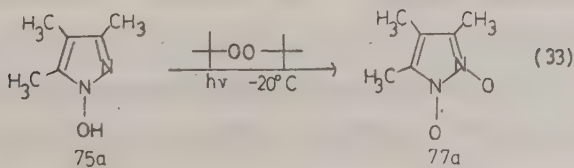
75b liefert das erwartete Pyrazolyl-1-oxid 76b; das Radikal ist über einige Zeit stabil.



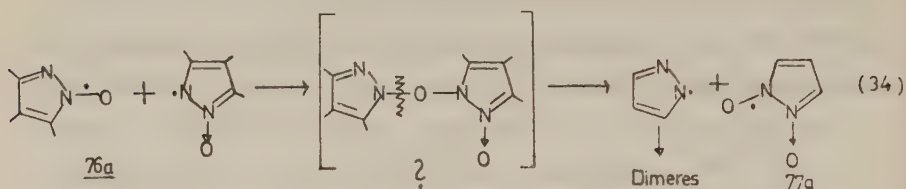
Demgegenüber reagiert 75a mit Bleidioxid nicht zum Pyrazolyl-1-oxid, sondern zum Pyrazolyl-1.2-dioxid.



Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um durch Oxidation der Hydroxyverbindung 75a zum Pyrazolyloxid 76a zu gelangen. Aber alle gebräuchlichen Oxidationsmittel wie Bleidioxid, Kaliumhexacyanoferrat-III oder Bleitetraacetat führen stets zum Radikal 77a. Die Oxidationsversuche wurden sowohl in Gegenwart als auch unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Auch beim Belichten der 1-Hydroxyverbindung 75a in Gegenwart von Di-t-butylperoxid wird das Radikal 77a gebildet.



Für die Entstehung des Dioxids wäre der in Gleichung (34) angegebene Reaktionsverlauf denkbar:

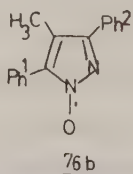


(Man kann vermuten, daß das dabei entstehende Pyrazolyldioxid relativ instabil ist und unter diesen Bedingungen ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist. Pyrazolyldioxe sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.)

C 2.4 ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum des Pyrazolyl-1,2-dioxids 77a wird in Kapitel C 3 vorgestellt und diskutiert.

Das aus 1-Hydroxy-3,5-diphenyl-4-methylpyrazol 75b erhaltene Radikal 76b ist über einige Zeit stabil und kann ESR-spektroskopisch vermessen werden.



Die große Stickstoffkopplung von 4.75 G kann dem Aminyloxidstickstoff zugeordnet werden, für den zweiten Stickstoff findet man eine Kopplung von 2.3 G. Die Protonen der Methylgruppe koppeln mit 3.55 G. Außerdem kann man dem Spektrum zwei weitere Protonenkopplungen entnehmen: 1.25 G (3H) und 0.5 G (2H).

Sie werden von den Wasserstoffatomen eines Phenylkerns hervorgerufen und sind wahrscheinlich dem Phenylkern Ph^2 zuzuordnen.

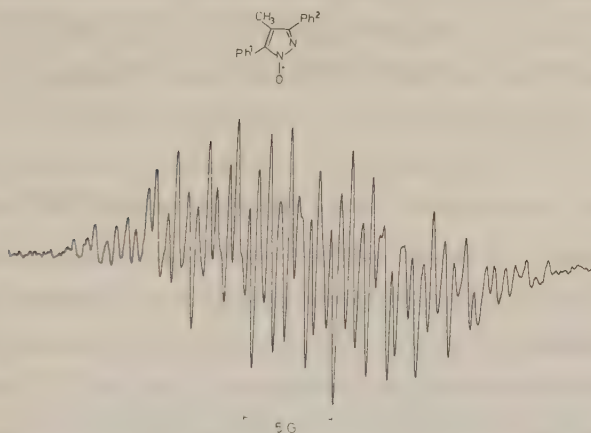
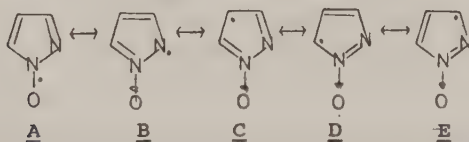


Abb.15 : ESR-Spektrum von 76b in Chloroform

C 2.5 Diskussion (Spindichteberechnungen)

Die Spindichteverteilung des Pyrazolyl-1-oxids 76b wird entscheidend durch die Möglichkeit der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den gesamten Fünfring bestimmt. Sie kann durch die Resonanzformen A-E beschrieben werden:



Als Folge davon geht offenbar die Kopplungskonstante des Aminyloxidstickstoffs im Vergleich zu den offenkettigen Vertretern auf 4.75 G zurück (bei 10a noch 9.6 G). Mit dem Q_{NN}^{N} -Wert

von 33.11 G kann man die Spindichte zu $g^{N1} = 0.14$ berechnen. Die Spindichte am zweiten Stickstoff wird durch die Kopplung von 2.3 G angezeigt. Nach Resonanzstruktur c kann man in 4-Stellung eine gewisse Spindichte erwarten. Infolge der Hyperkonjugation der Methylprotonen findet man eine Kopplung von 3.55 G (3H). Dies entspricht einer Spindichte von $g^C \sim 0.12$.

Die Größe der Spindichte in den übrigen Positionen kann experimentell nicht bestimmt werden. Um trotzdem einen Eindruck von der ungefähren Spindichteverteilung im Molekül zu erhalten, wurden Berechnungen nach der Methode von McLachlan durchgeführt. Dabei wurde der gleiche Parametersatz wie bei den bisher berechneten Aminyloxiden verwandt. (Da bei 76b nur eine geringe Spindichte in die Phenylkerne gelangt, sollte die Modellrechnung für das Pyrazolyloxid die Spindichteverteilung im Radikal 76b annähernd wiedergeben.)

Position	g^{exp}	$g^{\text{ber}_1^*}$	$g^{\text{ber}_2^{**}}$
0	-	0.556	0.562
1 (N^1)	0.143	0.126	0.121
2 (N^2)	-	0.051	0.025
3	-	0.110	0.137
4	0.121	0.130	0.083
5	-	0.027	0.071

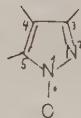


Tabelle 12

* $h_O = 1.3, h_{N^1} = 1.5, h_{N^2} = 0.4, k_{C=N} = 1.3, k_{CC} = 1.1, k_{NO} = 1.6$

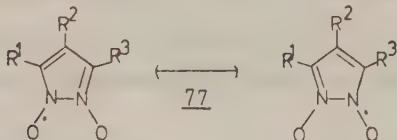
** $h_O = 1.3, h_{N^1} = 1.5, h_{N^2} = 0.4, k_{C=N} = 1.2, k_{CC} = 1.1, k_{NO} = 1.6$

$\lambda = 1.0$

Die Rechnungen zeigen, daß den Kohlenstoffatomen, die in 3 - und 4-Stellung stehen (β -ständig zur Aminyloxidfunktion) mit $g^C = 0.110$ (3) und $g^C = 0.130$ (4) eine nicht vernachlässigbare Spindichte zugeordnet werden muß. Der zweite Stickstoff und der Kohlenstoff in 5-Stellung besitzen nur eine kleine, positive Spindichte.

C 3 Pyrazolyl-1.2.dioxide

Auch Pyrazolyl-1.2 -dioxide sind ebenso wie das oben beschriebene Pyrazolyl-1-oxid 76b bisher nicht bekannt.



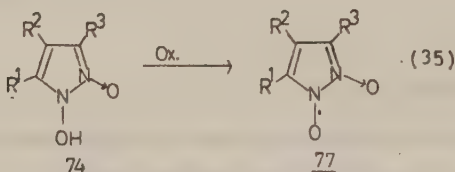
A.T.Balaban⁷⁵⁾ teilte 1971 lediglich kurz mit, daß bei der Oxidation von 1-Hydroxypyrazol-2-oxiden mit Bleitetraacetat Radikale auftraten, denen er die Struktur 77 zuordnete. Genauere Untersuchungen und ESR-Daten sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden.



Die Möglichkeit zur Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in beide NO-Gruppen läßt eine Stabilisierung dieser Radikale erwarten.

C 3.1 Darstellung

Die Pyrazolyl-1.2-dioxide 77a-c können durch Oxidation der 1-Hydroxypyrazol-2-oxide 74a-c mit Bleidioxid erhalten werden. Die trimethylsubstituierte Verbindung 77a entsteht -wie bereits beschrieben- auch durch Oxidation des 1-Hydroxypyrazols 75a.



Das 3.4.5-Trimethylpyrazolyl-1.2-dioxid 77a zeichnet sich durch große Beständigkeit aus. Es liefert ein linienreiches ESR-Spektrum, das über Stunden keine nennenswerte Veränderung zeigt.

Demgegenüber ist das 3.5-Diphenyl-4-methylpyrazolyl-1.2-dioxid 77b von geringerer Beständigkeit. Nach etwa einer halben Stunde beobachtet man eine Verringerung der Radikalkonzentration und auch eine Veränderung des Spektrums. Nach 24 Stunden ist ein neues Radikal entstanden.

3.4.5-Triphenylpyrazolyl-1.2-dioxid 77c ist noch unbeständiger, die Zersetzung des Radikals beginnt nach wenigen Minuten.

C 3.2 ESR-Spektren

Radikal 77a ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$) liefert ein ESR-Spektrum mit gut aufgelöster Hyperfeinstruktur. Die Kopplungskonstante der beiden äquivalenten Stickstoffe beträgt 4.4 G. Dem ESR-Spektrum kann man weiter die Kopplungskonstanten der Methylprotonen entnehmen: $a^{\text{H}} = 8.45 \text{ G}$ (3H) und $a^{\text{H}} = 1.57 \text{ G}$ (6H). Aufgrund von Symmetrieüberlegungen kann man den Methylgruppen R^1 und R^3

die Kopplungskonstante von 1.57 G zuordnen und der Methylgruppe R^2 die Kopplung von 8.45 G. Die Computersimulation, der diese Parameter zugrunde gelegt wurden, stimmt gut mit dem Originalspektrum überein.

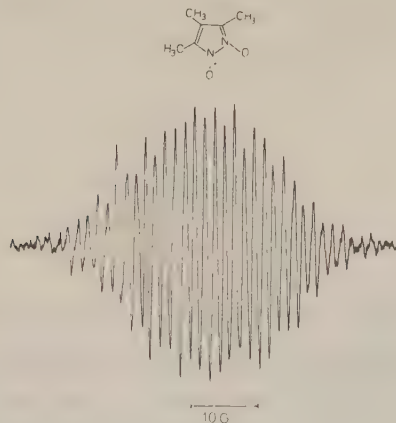
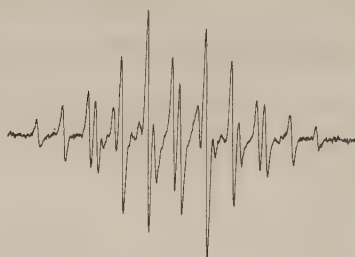


Abb.16 : ESR-Spektrum von 77a in Chloroform

Dem ESR-Spektrum von 77b ($R^1, R^3 = \text{Ph}, R^2 = \text{CH}_3$) läßt sich die Kopplungskonstante der beiden Stickstoffkerne mit $a^N = 4.0 \text{ G}$ entnehmen. Für die Protonen der Methylgruppe findet man eine Kopplung von 9.25 G (3H). Die Protonen der beiden Phenylringe verursachen keine weitere Aufspaltung der Hyperfeinstruktur.

Das triphenylsubstituierte Radikal 77c liefert ein sehr einfaches Spektrum. Es zeigt lediglich die Kopplung der beiden äquivalenten Stickstoffkerne. Die Kopplungskonstante beträgt 3.75 G.

Die ESR-Daten der Radikale 77 sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.



10 G

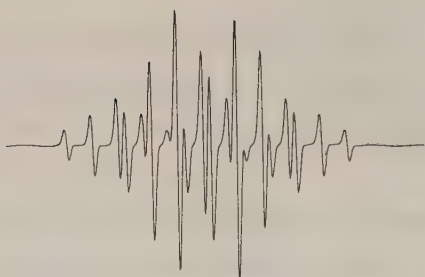
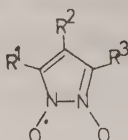


Abb.17: ESR-Spektrum von 77b in Chloroform;
darunter Computersimulation

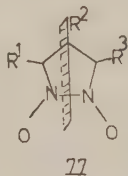
	a^{N_1}	a^{N_2}	$a^H(R^1)$	$a^H(R^2)$	$a^H(R^3)$
<u>77a</u>	4.4	4.4	1.57(3H)	8.45(3H)	1.57(3H)
<u>77b</u>	4.0	4.0	-	9.25(3H)	-
<u>77c</u>	3.75	3.75	-	-	-

Tabelle 13



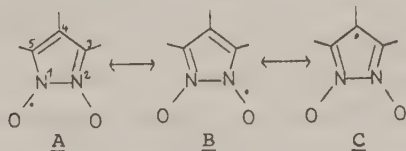
C 3.3 Diskussion (Spindichteberechnung)

In den Pyrazolyl-1.2-dioxiden 77a-c findet man an den äquivalenten Stickstoffatomen eine Spindichte von 0.13 (77a) bis 0.11 (77c). Die Kohlenstoffatome in 3- und 5-Stellung sind ebenfalls äquivalent, da man in den Radikalen 77 eine Symmetrieebene durch das Molekül legen kann.



Im Pyrazolyl-1.2-dioxid 77a tragen diese beiden Kohlenstoffatome eine kleine(wahrscheinlich negative) Spindichte von $\rho^C \sim 0.05$, da sie in α -Stellung zum radikalischen Zentrum stehen. Im Gegensatz dazu besitzt die 4-Position (R^2) eine hohe Spindichte von $\rho^C \sim 0.28$.

Dies wird verständlich, wenn man die drei mesomeren Grenzformen A-C betrachtet: der Kohlenstoff in 4-Stellung befindet sich stets in Allylstellung zur Radikalfunktion. Dies bedeutet, daß Grenzform c eine hohe Realität zukommt.



Diese experimentell ermittelte Spindichteverteilung wird durch McLachlan-Rechnungen für das Radikal 77a bestätigt. Bei den Rechnungen wurden die gleichen Parameter wie beim Pyrazolyl-1-oxid verwandt.

Position	g^{exp}	g^{ber^*}
O	-	0.314
1(N ¹)	0.132	0.145
2(N ²)	0.132	0.145
3	-0.053	-0.065
4	0.288	0.211
5	-0.053	-0.065

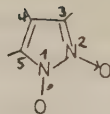
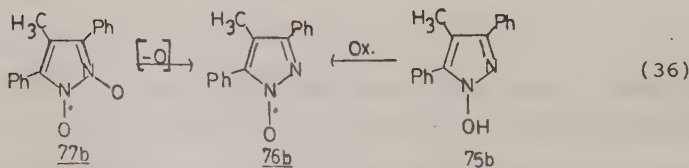


Tabelle 14

* $h_O = 1.3$, $h_N = 1.5$, $k_{NO} = 1.6$, $k_{C=N} = 1.3$, $k_{CC} = 1.1$, $\lambda = 1.0$

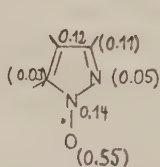
C 3.4 Umwandlung von 3.5-Diphenyl-4-methylpyrazolyl-1.2-dioxid

Läßt man die radikalische Lösung von 77b einige Stunden stehen, dann beobachtet man zunächst eine Abnahme der Radikalkonzentration. Nach einiger Zeit treten im ESR-Spektrum neue Signale auf, man erhält ein Mischspektrum. Nach ca. 24 Stunden ist das Radikal 77b völlig verschwunden. Stattdessen beobachtet man das Spektrum, das bei der Oxidation des 1-Hydroxypyrazols 75b mit Bleidioxid erhalten wurde. Offenbar wandelt sich das Pyrazolyl-1.2-dioxid 77b nach und nach unter Sauerstoffverlust in das Pyrazolyl-1-oxid 76b um.

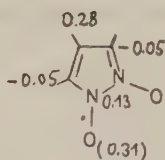


C 4 Vergleichende Diskussion des Pyrazolyl-1-oxids und der Pyrazolyl-1.2-dioxide

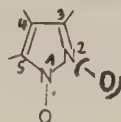
Die ESR-Untersuchungen und Spindichte berechnungen des Pyrazolyl-1-oxids und der Pyrazolyl-1.2-dioxide zeigen, daß für beide Radikalarten eine völlig andere Spindichte verteilung resultiert.



76b



77a



(Berechnete Werte in Klammern)

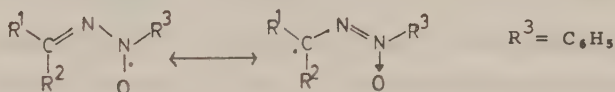
Beim Dioxid 77 ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den NO-Gruppen und in 4-Position ($g^C \sim 0.28$) am größten; an den beiden Kohlenstoffatomen in 3- und 5-Stellung beträgt die Spindichte nur ~ -0.05 . Beim Pyrazolyl-1-oxid findet man lediglich am Aminyloxidstickstoff eine dem Radikal 77 vergleichbare Spindichte: $g^{N1} \sim 0.13$ (77a) und $g^{N1} \sim 0.14$ (76b). Die Kohlenstoffatome in 3- und 4-Stellung besitzen hier eine Spindichte von 0.12 und 0.11; die Spindichte an C^5 beträgt 0.03 (g^{C4} wurde experimentell bestimmt, g^{C3} und g^{C5} berechnet). Ein Vergleich der ebenfalls durch Rechnungen abgeschätzten Spindichte am Sauerstoff zeigt, daß g^O für 77a 0.31 und für 76b 0.55 beträgt.

Die unterschiedliche Spindichte verteilung an den Kohlenstoffatomen kann folgendermaßen erklärt werden: beim Dioxid steht die 4-Stellung wegen der Aequivalenz der beiden Stickstoffkerne stets β -ständig zum radikalischen Zentrum; es resultiert

daher eine hohe Spindichte an diesem Kohlenstoffatom. Beim Pyrazolyl-1-oxid befinden sich sowohl C^3 als auch C^4 in β -Stellung zur Radikalfunktion. Bei den McLachlan-Rechnungen findet man daher für diese beiden Positionen eine vergleichbare Spindichte von ungefähr 0.1.

D Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung einer Reihe neuartiger Hydrazonyloxide beschrieben; diese Aminyloxide besitzen eine C=N-Gruppe in Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum. Es wurde untersucht, inwieweit eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in das π -System der konjugierten Gruppe erfolgen kann.



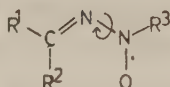
Es konnte gezeigt werden, daß die Spindichteverteilung dieser Radikale stark von den Substituenten R^1 und R^2 abhängt.

1. In den sterisch wenig gehinderten Radikalen ($R^1 = Ar, R^2 = H$) liegen die π -Orbitale der konjugierten Gruppe und der Aminyloxidfunktion in einer Ebene. Aufgrund der Planarität kann das ungepaarte Elektron ungehindert in die C=N-Gruppe delokalisieren. Dies führt zu relativ hohen Spindichten am Kohlenstoff in der β -Position ($g^C \sim 0.25$).

Reaktionen des Benzaldehydhydrazonyloxids 10a zeigen, daß planare Hydrazonyloxide in dieser Position über eine hohe Reaktivität verfügen. Mit zahlreichen Spin-traps wurden einheitliche Additionsprodukte nachgewiesen. Die Reaktivität in der β -Position und das Dimerisierungsverhalten (C-C-Dimerisierung) dieser Radikale werden diskutiert.

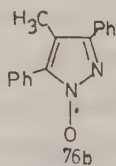
2. Führt man am β -Kohlenstoff sterisch anspruchsvollere Reste

R^1 und R^2 ein, dann verlieren die Hydrazonyloxide ihre Planarität. Sie weichen dem wachsenden sterischen Druck durch Verdrillung um die N-N-Bindung aus.



Da die π -Orbitale der konjugierten Gruppe und des radikalischen Zentrums dann nicht mehr in einer Ebene liegen, wird die Konjugation erschwert, und damit sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der C=N-Gruppe ab. Die Spindichte am β -Kohlenstoff geht in solchen Radikalen bis auf $g^C \sim 0.03$ zurück. Zunehmende sterische Hinderung korreliert also mit einer Abnahme der Spindichte in β -Position. Im Gegensatz zu den planaren Radikalen findet man hier kaum noch Tendenz zur Dimerisierung.

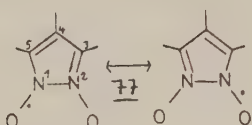
3. Außer den offenkettigen Vertretern dieser Radikalklasse konnte auch ein Hydrazonyloxid beschrieben werden, in dem die Hydrazonyloxidgruppe in einem Fünfring fixiert ist. Pyrazolyl-1-oxide waren bisher nicht bekannt.



Im Pyrazolyl-1-oxid 76b findet man eine merkliche Spindichte an der Aminyloxidfunktion ($g_{exp}^N \sim 0.14$ und $g_{ber}^O \sim 0.55$). Die

Kohlenstoffatome in 3- und 4-Stellung, die beide β -ständig zum radikalischen Zentrum sind, besitzen eine Spindichte von ca. 0.12.

Demgegenüber findet man in den erstmals beschriebenen Pyrazolyl-1.2-dioxiden eine ganz andere Spindichteverteilung. Das ungepaarte Elektron kann hier optimal in beide NO-Gruppen delokalisieren, was zu einer Stabilisierung der Radikale führt.



Der Kohlenstoff in 4-Stellung steht wegen der Äquivalenz der NO-Gruppen stets in Allylstellung zur Radikalfunktion und verfügt daher über eine hohe Spindichte von $g^C \sim 0.28$.

4. Die experimentell ermittelte Spindichteverteilung der offenkettigen Hydrazoneoxide, des Pyrazolyl-1-oxids und der Pyrazolyl-1.2-dioxide wurde durch Spindichteberechnungen nach der Methode von McLachlan ergänzt. Da in der Literatur sehr unterschiedliche Werte für die Störungsparameter bei HMO-Rechnungen an Aminyloxiden verwendet werden, stellte sich zunächst die Aufgabe, einen für diese Radikalklasse einheitlichen Parametersatz zu ermitteln. Zur Optimierung der Parameter wurden Modellrechnungen an zahlreichen, verschiedenartigen Aminyloxiden durchgeführt. Es gelang, für die berechneten Aminyloxide die Störungsparameter so zu bestimmen, daß man für alle Beispiele gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und berechneten Spindichten erhält. McLach-

lan-Rechnungen für die in dieser Arbeit untersuchten Hydrazonyloxide führen bei Verwendung dieses Parametersatzes ebenfalls zu guten Korrelationen. Dies gilt sowohl für die offenkettigen Hydrazonyloxide als auch für das Pyrazolyl-1-oxid und die Pyrazolyl-1.2-dioxide. Die Ergebnisse der Rechnungen liefern auch wichtige Aussagen über die Spindichte in den Positionen, die experimentell bisher nicht zugänglich sind.

E Tabellenanhang

Spindichteberechnungen nach McLachlan zur Optimierung des Parametersatzes

Die experimentellen Spindichten wurden mit den in Kap.B 1.3 angegebenen Q-Parametern berechnet. Die jeweiligen Parameter h_X und k_{XY} sind angegeben; die Nummern der wechselwirkenden Atome sind in Klammern gesetzt. Der Mc-Lachlan-Parameter beträgt bei allen Rechnungen 1.0.

1.



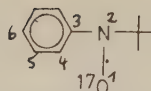
Position	g^{exp}	$g^{\text{ber}^*}_1$	$g^{\text{ber}^{**}}_2$
1	0.54	0.551	0.576
2	0.46	0.449	0.424

Tabelle 15

$$^* h_O = 1.3, h_N = 1.5, k_{NO} = 1.6$$

$$^{**} h_O = 1.2, h_N = 1.5, k_{NO} = 1.6$$

2.

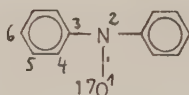


Position	g^{exp}	g^{ber^*}
1	0.520	0.559
2	0.380	0.356
3	-	-0.050
4	0.064	0.065
5	-0.030	-0.032
6	0.064	0.069

Tabelle 16

* $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}} = 1.5$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{CN}} = 0.9$ (2-3), $k_{\text{CC}} = 1.1$ (4-5)

3.

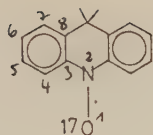


Position	g^{exp}	g^{ber^*}
1	0.490	0.488
2	0.298	0.290
3	-	-0.032
4	0.069	0.060
5	-0.029	-0.024
6	0.069	0.071

Tabelle 17

* $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}} = 1.5$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{CN}} = 0.9$ (2-3), $k_{\text{CC}} = 1.1$ (4-5)

4.

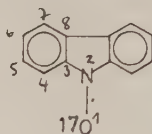


Position	g^{exp}	g^{ber^*}
1	0.470	0.455
2	0.264	0.266
3	-	-0.032
4	0.083	0.071
5	-0.028	-0.027
6	0.083	0.084
7	-0.028	-0.027
8	0.083	0.071

Tabelle 18

* $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}} = 1.5$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (2-3), $k_{\text{CC}} = 1.1$ (4-5)

5.

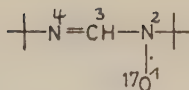


Position	g^{exp}	g^{ber^*}
1	0.467	0.474
2	0.200	0.205
3	-	-0.005
4	0.085	0.050
5	-0.020	-0.006
6	0.085	0.069
7	-0.020	-0.016
8	0.085	0.069

Tabelle 19

* $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}} = 1.5$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{C-N}} = 1.1$ (2-3), $k_{\text{CC}} = 1.1$ (4-5)

6.

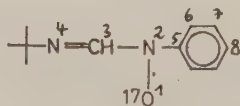


Position	ϱ^{exp}	ϱ^{ber^*}
1	0.547	0.531
2	0.281	0.285
3	-0.048	-0.020
4	0.214	0.204

Tabelle 20

* $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}1} = 1.5$, $h_{\text{N}2} = 0.4$, $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (2-3), $k_{\text{C=N}} = 1.3$ (3-4)
 $k_{\text{NO}} = 1.6$

7.

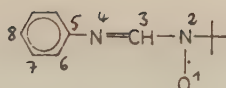


Position	ϱ^{exp}	ϱ^{ber^*}
1	0.530	0.495
2	0.259	0.259
3	-0.060	-0.020
4	0.181	0.185
5	-	-0.045
6	0.060	0.060
7	-0.030	-0.028
8	0.060	0.063

Tabelle 21

* $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}1} = 1.5$, $h_{\text{N}2} = 0.4$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{C=N}} = 1.3$ (3-4)
 $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (2-5), $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (2-3), $k_{\text{CC}} = 1.1$ (6-7)

8.



Position	g^{exp}	$g^{\text{ber}^{**}}$
1	0.525*	0.521
2	0.249	0.274
3	-0.051	-0.004
4	0.226	0.197
5	-	-0.038
6	0.034	0.030
7	-0.017	-0.019
8	0.034	0.027

Tabelle 22

* aus der Differenz zu $\sum g = 1$ bestimmt

** $h_{\text{O}} = 1.2$, $h_{\text{N}1} = 1.5$, $h_{\text{N}2} = 0.4$, $k_{\text{NO}} = 1.6$, $k_{\text{C=N}} = 1.2$,

$k_{\text{C-N}} = 0.9$ (4-5), $k_{\text{C-N}} = 1.0$ (2-3)

F Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop der Firma Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routineanalytik" des Fachbereiches Chemie, Marburg ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: Beckmann IR-33

NMR: T-60

MS: Atlas CH-4

ESR: Varian E-9, E-12 und E-15

Die Simulationen wurden mit dem Spectro-system 100 der Firma Varian durchgeführt.

2. Darstellung der Benzaldehydhydrazonyloxide

2.1 Darstellung der Dimeren

2.1.1 Darstellung von 1.2-Diphenyläthylen-bis-NNO-azoxybenzol 13a

Uebergießt man 10g (0.051 Mol) Benzaldehydphenylhydrazon mit der ätherischen Lösung von 10g (0.058 Mol) m-Chlorperbenzoesäure, so geht das Hydrazon bald in Lösung und schon nach einer Stunde beginnt die Abscheidung des Produktes. Die Menge des weiß-gelben Niederschlages nimmt langsam zu und beträgt nach einem Tag 6.2g.

Ausbeute: 6.2g (58%), Fp.: 200-203 °C

	C	H	N
$C_{26}H_{22}N_4O_2$	ber.: 73.91	5.25	13.26
(422.4)	gef.: 73.34	5.24	13.12

IR· (CCl₄): 1310 und 1490 cm⁻¹ (N=N)
O

MS: m/e = 211(M⁺/2)

2.1.2 Darstellung von 1.2-Di(3.5-di-t-butyl)phenyläthylen-bis-NNO-azoxybenzol 13b

Man versetzt 10g des 3.5-Di-t-butylbenzaldehydphenylhydrazons mit 6.7g m-Chlorperbenzoesäure in trockenem Aether.

Zur Gewinnung von 1Ob wird die Aetherphase mit Natriumhydrogenkarbonat-Lösung geschüttelt und anschließend zweimal mit Wasser gewaschen. Die Aetherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Aethers erhält man 1Ob zunächst als Oel, das nach Behandeln mit Petroläther auskristallisiert.

Ausbeute: 5.6g (52%), gelbe Kristalle, Fp.: 182-184°C

		C	H	N
$C_{42}H_{54}N_4O_2$	ber.:	77.98	8.41	8.66
(646,8)	gef.:	79.03	8.43	8.55

IR (CCl_4): 1320 und 1480 cm^{-1} (N=N)
 2890 bis 2990 cm^{-1} (C-H, t-Butyl-)

NMR (C_6D_6): 6.4 - 8 ppm (9H) und 1.3 (18H)

MS: m/e = 323 (M^+ /2)

2.1.3 Darstellung von 1.2-Di(p-t-butyl)phenyläthylenbis-NNO-azoxybenzol 13c

Man oxidiert 2g des p-t-Butylbenzaldehydphenylhydrazons mit der ätherischen Lösung von 2.28 g m-Chlorperbenzoesäure. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung

eines gelblichen Niederschlages. Man läßt über Nacht stehen und saugt dann ab.

Ausbeute: 1.1g (55%), Fp.: 210°C (aus Petroläther)

		C	H	N
$C_{14}H_{11}N_4O_2$	ber.:	76.37	7.16	10.48
(534.6)	gef.:	75.37	6.80	10.62

IR (CCl_4): 1480 und 1380 cm^{-1} ($N=N$)
O

MS: $m/e = 267 (M^+/2)$

2.1.4 Darstellung von 1.2-Diphenyl-di-deuteroäthylen- bis-NNO-azoxybenzol 13d

1g des Benzaldehydphenylhydrazons- D^1 werden mit der ätherischen Lösung von 1.1g m-Chlorperbenzoesäure übergossen. Bereits nach einigen Stunden entsteht ein weiß-gelber Niederschlag, dessen Menge langsam zunimmt.

Ausbeute: 0.7g (64%), Fp.: 201-203 °C

		C	N
$C_{26}H_{10}D_2N_4O_2$	ber.:	73.58	13.20
(424.4)	gef.:	73.43	13.12

IR (CCl_4): 1320 und 1490 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$)
 O
 2300 cm^{-1} (C-D)

MS: $m/e = 212$ ($\text{M}^+/2$)

Deuterierungsgrad: 98% (Der Deuterierungsgrad von 10d und 10e wurde nach Bieman bestimmt⁷⁶⁾.)

2.1.5 Darstellung von 1.2-Di(pentadeutero)phenyläthylen-bis-NNO-azoxybenzol 13e

Man versetzt 1.4g des pentadeutერიerten Benzaldehyd-phenylhydrazons mit 1.7g m-Chlorperbenzoesäure, die in trockenem Aether gelöst wurden. Es scheidet sich ein gelb-weißer Niederschlag ab. Man läßt über Nacht stehen und saugt dann ab.

Ausbeute: 0.9g (60%). Fp.: 200 °C

	C	N
$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{D}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	ber.: 72.22	12.95
(432.4)	gef.: 72.01	12.86

IR (CCl_4): 1320 und 1480 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$)
 O
 2300 cm^{-1} (C-D)

MS: $m/e = 216$ ($\text{M}^+/2$)

Deuterierungsgrad 96%

2.1.6 Darstellung von 1.2-Di(p-Fluor)phenyläthylen-
bis-NNO-azoxybenzol 13f

1.5g p-Fluorbenzaldehydphenylhydrazon werden mit 1.7g m-Chlorperbenzoesäure in Aether oxidiert. Der nach einer Stunde gebildete Niederschlag nimmt beim Stehenlassen noch weiter zu.

Ausbeute: 0.8g (50%), Fp.: 186-188 °C

	C	H	N
$C_{26}H_{20}N_4O_2F_2$	ber.: 68.30	4.37	12.21
(458.4)	gef.: 68.18	4.35	12.23

IR (CCl_4): 1320 und 1480 cm^{-1} ($N=N$)
O

MS: m/e = 229 ($M^+/2$)

2.1.7 Darstellung von 1.2-Di(2-methyl)phenyläthylen-
bis-NNO-azoxybenzol 44a

1.1g 2-Methylbenzaldehydphenylhydrazon versetzt man mit der ätherischen Lösung von 1g m-Chlorperbenzoesäure. Die Mischung erwärmt sich leicht. Nach einigen Tagen haben sich 0.45 g der Azoxyverbindung abgeschieden.

Ausbeute: 0.45g (38%), Fp.: 193 °C

		C	H	N
$C_{28}H_{24}N_4O_2$	ber.:	74.64	5.82	12.44
(450.5)	gef.:	75.05	5.91	12.25

IR (CCl_4): 1300 und 1470 cm^{-1} ($N=N$)
 $\underset{O}{}$

MS: $m/e = 225$ ($M^+/2$)

2.1.8 Darstellung von 1.2-Di(2.4.6-trimethyl)phenyl- äthylen-bis-NNO-azoxybenzol 44b

1g Mesitylaldehydphenylhydrazon übergießt man mit der Lösung von 1g m-Chlorperbenzoesäure in Aether. Die Abscheidung des Niederschlages beginnt nur zögernd; nach 4 Tagen sind 0.2g entstanden.

Ausbeute: 0.2g (19%), Fp.: 175 °C

		C	H	N
$C_{32}H_{34}N_4O_2$	ber.:	75.86	6.76	11.06
(506.6)	gef.:	75.86	6.75	10.90

IR (CCl_4): 1300 und 1480 cm^{-1} ($N=N$)
 $\underset{O}{}$

NMR ($CDCl_3$): 2.2 ppm (3H), 2.5 ppm (3H) und 2.9 ppm (3H)
 (Methylgruppen) und Multiplett von 6.5 ppm
 bis 8 ppm (8H)

MS: $m/e = 253 (M^+/2)$

2.1.9 Darstellung von 1.2-Di(2.4.6-trimethoxy)phenyl-
äthylen-bis-NNO-azoxybenzol 44c

Versetzt man 1.4g des 2.4.6-Trimethoxybenzaldehydphenyl-
hydrazons in Aether mit 1g m-Chlorperbenzoesäure, dann
fällt nach einigen Tagen die Azoxyverbindung aus.

Ausbeute: 0.5 g (34%), Fp.: 180 °C

	C	H	N
$C_{32}H_{34}N_4O_8$	ber.: 63.77	5.69	9.30
(602.3)	gef.: 63.66	5.63	8.04

IR (KBr-Preßling): 1320 und 1480 cm^{-1} ($\overset{O}{N=N}$)

MS: $m/e = 301 (M^+/2)$

2.1.10 Darstellung von 1.2-Di(p-cyano)phenyläthylen-
bis-NNO-azoxybenzol 42a

1.1g des entsprechenden Benzaldehydphenylhydrazons werden
in trockenem Aether aufgenommen. Da sich das Hydrazons
nur schlecht in Aether löst, muß reichlich Lösungsmittel

verwandt werden (200 ml). Nach der Zugabe von 1.2g m-Chlorperbenzoesäure, die zuvor in Aether gelöst wurden, scheidet sich langsam die Azoxyverbindung ab. Die Ausbeute kann durch vorsichtiges Einengen der Reaktionslösung erhöht werden.

Ausbeute: 0.3 g (25%), Fp.: 155-160 °C

		C	H	N
$C_{21}H_{20}N_4O_2$	ber.:	71.17	4.27	17.79
(472.4)	gef.:	70.69	4.43	17.20

IR (KBr-Preßling): 2200 cm^{-1} (CN), 1300 und 1460 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$)
 O

MS: $m/e = 236$ ($M^+/2$)

2.1.11 Darstellung von 1.2(p-carboxy)phenyläthylen-bis-NNO-azoxybenzol 42b

0.6 g p-Carboxybenzaldehydphenylhydrazon werden in ca. 150 ml trockenem Aether gelöst und mit 0.6g m-Chlorperbenzoesäure versetzt. Nach einigen Tagen fällt die Azoxyverbindung aus. Die Ausbeute wird durch vorsichtiges Einengen der Reaktionsmischung etwas erhöht.

Ausbeute: 0.1g (15%) Fp.: 185 °C

	C	H	N
$C_{28}H_{22}N_4O_6$	ber.: 65.87	4.34	10.98
(510.4)	gef. 65.67	4.37	10.67

IR (KBr-Preßling): 1680 - 1700 cm^{-1} (C=O)
 1310 und 1470 cm^{-1} ($N=\overset{O}{N}$)

MS: $m/e = 255$ ($M^+/2$)

2.2 Erzeugung der Radikale

Man stellt eine Suspension der Azoxyverbindungen in Toluol oder 3.5-Di-*t*-butyltoluol her. (3.5-Di-*t*-butyltoluol ist besser geeignet, da hier beim Erhitzen weniger Siedeverzüge auftreten.) Die Suspension wird zunächst durch mehrmaliges Einfrieren (fl. N_2) und Auftauen der Probe im Ölpumpenvakuum vom eingeschlossenen Luftsauerstoff befreit. Das ESR-Röhrchen wird dann abgeschmolzen.

Vor Beginn der Messung wird die Probe in der Temperaturzelle des ESR-Gerätes auf die zur Dissoziation der Azoxyverbindung erforderliche Temperatur erhitzt. Die Temperatur wird während der Messung konstant gehalten. Sie liegt für die in dieser Arbeit beschriebenen dimeren Azoxyverbindungen zwischen 90 und 120 °C.

3. Darstellung der Ketonhydrazonyloxide

3.1 Acetophenon-N¹-phenylhydrazonyloxid 47a

0.5g Acetophenonphenylhydrazon übergießt man mit der ätherischen Lösung von 0.5g m-Chlorperbenzoesäure. Nach 20-30 min. wird die Reaktionslösung aufgearbeitet. Durch Schütteln mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und anschließendes Waschen mit Wasser wird der Aether von überschüssiger Säure befreit. Die Aetherphase wird kurz getrocknet; der Aether abgezogen und der Rückstand schnell in 3.5-Di-t-butyltoluol aufgenommen. Die Lösung zeigt bereits radikalisches Verhalten und sollte sofort vermessen werden. Durch Erhitzen auf ~40 bis 60°C wird die Radikalkonzentration erhöht, so daß das ESR-Spektrum aufgenommen werden kann. (Zu starkes Erhitzen führt zum Verschwinden des Radikals!)

3.2 Phenyl-t-butylketon-N¹-phenylhydrazonyloxid 47b

Man versetzt eine Lösung von Phenyl-t-butylketonphenylhydrazon ⁷⁷⁾ in Toluol mit einem leichten Ueberschuss an m-Chlorperbenzoesäure. Bereits nach 10 min. kann man auch bei Zimmertemperatur das ESR-Spektrum aufnehmen. (Durch leichtes Erwärmen nimmt die Radikalkonzentration noch zu, starkes Erwärmen führt zum Verschwinden des Ra-

dikals 47b.)

3.3 Benzophenon-N¹-phenylhydrazonyloxid 47c

Man oxidiert Benzophenonphenylhydrazon in Aether mit einem Ueberschuß an m-Chlorperbenzoesäure. Nach 20-30 min. wird die Reaktionlösung durch Schütteln mit NaHCO₃ von der überschüssigen Säure befreit. Die Aetherphase wird gewaschen und kurz getrocknet. Anschließend wird der Aether abgezogen und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wird erwärmt und ESR-spektroskopisch vermessen.

3.4 1-Adamantylmethylketon-N¹-phenylhydrazonyloxid 47d

Versetzt man eine Lösung des entsprechenden Phenylhydrazons in Toluol mit einem leichten Ueberschuß an m-Chlorperbenzoesäure, dann entsteht beim vorsichtigen Erwärmen auf 40-50 °C das Hydrazonyloxid 47d in ausreichender Konzentration.

3.5 t-Butyl-i-propylketon-N¹-phenylhydrazonyloxid 47e

Oxidation des t-Butyl-i-propylketonphenylhydrazons mit

einem leichten Ueberschuß an m-Chlorperbenzoesäure in Aether führt zu Radikal 47e. Vor der Aufnahme des ESR-Spektrums wird die ätherische Lösung mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt.

3.6 Phenyl-t-butylketon- N^1 -t-butylhydrazonyloxid 59

Eine benzolische Lösung von t-Butylphenylketimin wird mit einem Ueberschuß von Triäthylamin versetzt und etwa 5-10 Minuten geschüttelt. Die Reaktionslösung, die das t-Butylphenylketiminanion enthält, wird mit wenig 2-Methyl-2-nitrosopropan versetzt und weitere 5-10 Minuten geschüttelt. Durch Zugabe von Bleidioxid zu dieser Lösung wird das Radikal 59 gebildet. Dies wurde ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Das ESR-Spektrum von 59 ist vom Spektrum des Di-t-butylaminyloxids überlagert.

4. Spin-trap Reaktionen

4.1 Reaktion von 10a mit Nitrosobenzol

Eine kleine Menge des dimeren "Bergmann-oxids" 13a wird in Benzol suspendiert. Man versetzt die Mischung mit einem leichten Ueberschuß an Nitrosobenzol. Bereits nach 3 Minuten wird das Folgeradikal ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Probe muß nicht erhitzt werden.

4.2 Reaktion von 10a mit Nitronen

Zu einer Suspension des "Bergmann-oxides" 13a in Benzol gibt man einen kleinen Ueberschuß an C-Phenyl-N-t-butylnitron. Die Lösung zeigt bei Zimmertemperatur nur ein schwaches ESR-Signal. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 40-60 °C führt rasch zum Additionsprodukt 27.

Die Reaktion von 10a mit dem C-Phenyl-N-phenylnitron kann analog durchgeführt werden. Man erhält das Additionsprodukt 29.

4.3 Reaktion von 10a mit einem äquimolaren Gemisch von C-Phenyl-N-t-butylnitron und 2.4.6-Tri-t-butylphenol (Perkins-Versuch)

Eine benzolische Lösung des "Bergmann-oxids" 13a wird mit einem äquimolaren Gemisch von C-Phenyl-N-t-butylnitron und 2.4.6-Tri-t-butylphenol versetzt. Nach kurzem Erwärmen tritt im ESR-Spektrum eindeutig nur das durch Reaktion von 10a und dem Nitron entstandene Trap-Produkt 27 auf.

(Die erwähnten Spin-trap Versuche der Amidinyloxide mit Nitrosobenzol und Nitronen -sowie der Perkins-Versuch- wurden analog durchgeführt. Statt der Suspension des "Bergmann-oxids" 13a wurde die benzolische Lösung der Amidinyloxide verwandt.

5. Darstellung des 1.1'-Diazo-3-methylindazols 72

3.96g 3-Methylindazol werden in verdünnter Salzsäure gelöst und bei 0 °C mit einer wässrigen Lösung von 2.07g Natriumnitrit nitrosiert⁶⁷⁾. Das N-Nitroso-3-methylindazol fällt als gelber Niederschlag aus.

Die N-Nitrosoverbindung wird langsam zu einer gekühlten Mischung von 7.8g Zink in Eisessig gegeben. Anschließend wird die Reaktionlösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Mit konzentrierter Natronlauge wird die Mischung alkalisch gemacht und anschließend 5 mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Hydrazin als gelbe Flüssigkeit zurück.

Das gebildete Hydrazin wird sofort in Chloroform aufgenommen, auf 0 °C gekühlt und mit 2g Bleidioxid versetzt. Man rührt zunächst eine Stunde bei 0 °C und dann noch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur. Das Oxidationsmittel wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Petroläther aufgenommen. Durch Kühlen der Petrolätherlösung in einem Methanol/Trockeneis-Gemisch kristallisiert eine sehr geringe Menge des Tetrazens 72 aus.

Das Tetrazen wurde durch massenspektroskopische Unter-

suchung charakterisiert.

Als Peaks höchster Intensität treten Bruchstücke auf, die durch N_2 -Abspaltung aus dem Tetrazen erhalten werden und dem Indazolylrest ($M^+=131$; 70%) bzw. Indazol ($M^+=132$; 83%) entsprechen.



Ind= 3-Methylindazol

Die weiteren Bruchstücke dieser Zerfallsreihe können ebenfalls zugeordnet werden z.B. C_6H_5N ($m/e=91$; 46%).

6. Darstellung des 3.5-Diphenyl-4-methylpyrazolyl-1-oxids 76b

Das durch Reduktion mit Natriumdithionit aus dem 1-Hydroxypyrazol-2-oxid 74b erhaltene 1-Hydroxy-3.5-diphenyl-4-methylpyrazol 75b⁷¹⁾ wird in Chloroform gelöst und mit einem Ueberschuß an Bleidioxid versetzt. Bereits nach wenigen Minuten ist das Radikal 76b in ausreichender Konzentration vorhanden und kann ESR-spektroskopisch vermessen werden.

7. Darstellung der Pyrazolyl-1.2-dioxide 77a-c

Durch Nitrosierung der entsprechenden α,β -ungesättigten Oxime erhält man die 1-Hydroxypyrazol-2-oxide 74a-c⁷¹⁾.

a)

Löst man die 1-Hydroxypyrazol-2-oxide in Chloroform und schüttelt die Reaktionlösung mit einem leichten Ueberschuß an Bleidioxid, dann bilden sich sehr rasch die Pyrazolyl-1.2-dioxide.

b)

Das Trimethylpyrazolyl-1.2-dioxid entsteht ebenfalls, wenn eine Lösung des 1-Hydroxytrimethylpyrazols 75a in Chloroform mit Bleidioxid oxidiert wird oder in Gegenwart von Di-t-butylperoxid in der Kälte belichtet wird.

8. Ausgangsverbindungen

Benzaldehyd- C_{α} -D⁷⁸⁾

3.5-Di-t-butyltoluol⁷⁹⁾

3.5-Di-t-butylbenzaldehyd⁸⁰⁾

Nitrosobenzol 24⁸¹⁾

C-Phenyl-N-t-butylnitron 26⁸²⁾

C-Phenyl-N-phenylnitron 28⁸³⁾

C-Diphenyl-N-phenylnitron 30⁸⁴⁾

2.4.6-Tri-t-butylphenol 32⁸⁵⁾

Cyanessigesterphenylhydrazon 48d⁸⁶⁾

t-Butylhydrazin⁸⁷⁾

Benzaldehyd-t-butylhydrazon 53⁸⁸⁾

Phenyl-t-butylketon-N¹-t-butylhydrazon 54⁸⁹⁾

Acetophenon-N¹-t-butylhydrazon 55⁸⁹⁾

Phenyl-t-butylketimin 56⁹⁰⁾

2-Methyl-2-nitrosopropan 58⁹¹⁾

3-Methyl-3-penten-2-on⁹²⁾

3-Methyl-3-penten-2-onoxim⁹³⁾

α -Benzylidenpropiophenon⁹⁴⁾

α -Benzylidenpropiophenonoxim⁹⁴⁾

1.2.3-Triphenylpropenon⁹⁵⁾

1.2.3-Triphenylpropenonoxim⁹⁵⁾

G Literaturverzeichnis

- 1) a) O.Piloty, B.Graf Schwerin, Ber. Deut.Chem.Ges. 34,
1870 (1901)
b) O.Piloty, B.Graf Schwerin, Ber.Deut.Chem.Ges. 34,
2354 (1901)
- 2) H.Wieland, M.Offenbächer, Ber.Deut.Chem.Ges. 47, 2111 (1914)
- 3) H.G.Aurich, F.Bär, Tetrahedron Lett. 1965, 2517
- 4) H.G.Aurich, F.Bär, Tetrahedron Lett. 1965, 3879
- 5) H.G.Aurich, Chem.Ber. 101, 1761 (1968)
- 6) H.G.Aurich, F.Bär, Chem. Ber. 101, 1770 (1968)
- 7) H.G.Aurich, Angew. Chem. 79, 825 (1967)
- 8) Georg Küttner, Dissertation, Marburg 1976
- 9) H.G.Aurich, F.Bär, Angew.Chem. 79, 1070 (1967)
- 10) H.G.Aurich, G.Blinne, W.Dersch, Liebigs Ann.Chem. 762,
154 (1972)
- 11) W.Ahrens, K.Wieser, A.Berndt, Tetrahedron 31, 2829 (1975)
- 12) H.G.Aurich, K.Hahn, K.Stork, Angew. Chem. 87, 590 (1975)
- 13) G.Chapelet-Letourneux, H.Lemaire, A.Rassat, Bull.Soc.
Chim.Fr. 32, 3283 (1965)
- 14) A.T.Balaban, N.Negoita, J.Pascarn, Rev.Roumaine Chim.
16, 721 (1971)
- 15) C.M.Camaggi, R.J.Holman, M.J.Perkins, J.C.S. Perkin II 1972,
501
- 16) R.B.Woodward, C.Wintner, Tetrahedron Lett. 1969, 2693
- 17) M.Bergmann, R.Ulpts, C.Witte, Ber.Deut.Chem.Ges. 56,
679 (1923)

- 18) B.Witkop, H.M.Kissmann, J.Am.Chem.Soc. 75, 1975 (1953)
- 19) B.M.Lynch, K.H.Pausacker, J.Chem.Soc. 1953, 2517
- 20) B.M.Lynch, K.H.Pausacker, J.Chem.Soc. 1954, 3340
- 21) J.N.Brough, B.Lythgoe, P.Waterhouse, J.Chem.Soc. 1954, 4069
- 22) B.T.Gillies, K.F.Schimmel, J.Org.Chem. 27, 413 (1963)
- 23) J.B.Lee, B.C.Uff, Quart.Rev. (London) 21, 436 (1967)
- 24) W.Weiss, Dissertation, Marburg 1973
- 25) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1954, Bd.7/1, S.461
- 26) R.B.Woodward, C.Wintner, Tetrahedron Lett. 1969, 2697
- 27) K.Scheffler, H.B.Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag Heidelberg 1970, S.178
- 28) loc.cit.27), S.32
- 29) loc.cit.27), S. 197
- 30) J.Goldmann, Tetrahedron 29, 3833 (1973)
- 31) a) H.M.McConnell, J.Chem.Phys.24, 632 (1956)
b) H.M.McConnell, J.Chem.Phys.24, 764 (1956)
- 32) M.Karplus, G.K.Fränkell, J.Chem.Phys. 35, 1312 (1961)
- 33) H.G.Aurich, F.Bär, Chem.Ber. 101, 1770 (1968)
- 34) P.B. Ayscough, F.P.Sargent, J.Chem.Soc. B 1966, 907
- 35) O.Kickuchi, K.Someno, Bull.Chem.Soc.Jap. 40, 2549 (1967)
- 36) J.L.Duncan, A.R.Forrester, J.C.S. Perkin II 1973, 718
- 37) A.H.Cohen, B.M.Hoffman, J.Am.Chem.Soc. 95, 2061 (1973)
- 38) A.D.McLachlan, Mol.Phys. 3, 233 (1960)
- 39) a) A.Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York-London 1961, S.117
b) E.Heilbronner, H.Bock, Das HMO-Modell und seine An-

- wendung, Weinheim 1968, S.155
- 40) M.F.Chiu, B.C.Gilbert, P.Hanson, J.Chem.Soc. B 1970, 1700
 - 41) K.Hahn, Dissertation, Marburg 1976
 - 42) Zur ausführlichen Darstellung der Methode: H.G.Aurich,
K.Hahn,K.Stork,W.Weiss, Tetrahedron in Druck
 - 43) W.Ahrens, Dissertation, Marburg 1976
 - 44) M.J.Perkins, Chem. Soc.Special Publ. 24, 97 (1970)
 - 45) R.J.Holman, M.J.Perkins, J.Chem.Soc. C 1971, 2324
 - 46) C.Lagercrantz, J.Chem.Phys. 75, 3466 (1971)
 - 47) E.G.Janzen, Acc.Chem.Res. 4, 31 (1971)
 - 48) C.M.Camaggi, R.J.Holman, M.J.Perkins, J.C.S. Perkin II,
1972, 501
 - 49) A.R.Forrester, J.M.Hay, R.H.Thomson, "Organic Chemistry of
Stable Free Radicals", Academic Press London, New York
1968, S.202
 - 50) J.G.Pacifi, H.L.Browning, J.Am.Chem.Soc. 92, 5231 (1970)
 - 51) M.J.Perkins, J.C.S. Perkin II 1972, 507
 - 52) loc.cit. 49), S.224
 - 53) E.Müller, R.Mayer, S.Narr, H.Schick, K.Scheffler, Liebigs
Ann.Chem. 645, 1 (1961)
 - 54) E.G.Rozantsev, V.D.Sholle, Org.Syn. 1971, 401
 - 55) H.Wieland, K.Roth, Ber.Deut.Chem.Ges. 53, 210 (1920)
 - 56) H.G.Aurich, W.Weiss, Topics in Current Chemistry 59, 88
(1975)
 - 57) H.Lemaire, Y.Marechal, R.Ramasseul, A.Rassat, Bull.Soc.
Chim.Fr. 32, 372 (1965)
 - 58) J.D.Cheng, H.J.Shine, J.Org.Chem. 39, 336 (1974)

- 59) W.C.Danen, J.Am.Chem.Soc. 95, 5716 (1973)
- 60) A.D.McLachlan, Mol.Phys. 1, 239 (1958)
- 61) R.W.Fessender, R.H.Schuler, J.Chem.Phys. 39, 2147 (1963)
- 62) W.Ahrens, A. Berndt, Tetrahedron Lett. 1974, 3741
- 63) P.Höhlein, Dissertation, Marburg, 1974
- 64) a) J.H. Osiecki, E.F.Ullmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 1078 (1968)
b) E.F.Ullmann, J.H.Osiecki, L.Call, J.Org.Chem. 35, 3623
(1970)
- 65) K.Volkamer, H.Baumgärtel, H.Zimmermann, Angew.Chem. 79,
941 (1967)
- 66) K.Volkamer, H.Zimmermann, Chem. Ber. 103, 296 (1970)
- 67) E.Fischer, J.Tafel, Liebigs Ann.Chem. 227, 315 (1885)
- 68) S.F.Nelsen, R.T.Landis II, J.Am.Chem.Soc. 95, 8707 (1973)
- 69) J.R.Roberts, K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc. 95, 3228 (1973)
- 70) C.W.Rees, J.C.S. Chem.Comm. 1971, 828
- 71) a) J.P.Freeman, J.J.Gannon, J.Org.Chem. 34, 194 (1969)
b) J.P.Freeman, J.J.Gannon, J.Heterocycl.Chem. 3, 544
(1966)
- 72) J.F.Hansen, D.E.Vietti, J.C.S. Chem.Comm. 6, 816 (1975)
- 73) J.P.Freeman, J.J.Gannon, D.L.Surbey, J.Org.Chem. 34, 187
(1969)
- 74) loc.cit. 25), Bd. 10/4, S.432
- 75) A.T.Balaban, Rev.Roumaine Chim. 16, 735 (1971)
- 76) K.Bieman, "Mass Spectrometry", McGraw-Hill 1972, S. 204
- 77) A.J.Bellamy, J.Hunter, J.C.S. Perkin I. 1976, 456
- 78) D.Seebach, J.Org.Chem. 31, 4303 (1966)
- 79) B.M.Wepster, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 75, 305 (1956)

- 80) M.G.Beets, W.Meerburg, H. van Essen, Rec.Trav.Chim.
Pays-Bas 78, 570 (1959)
- 81) Es wurde käufliches Nitrosobenzol der Firma Merck,
Darmstadt verwandt.
- 82) W.D.Emmons, J.Am.Chem.Soc. 79, 5750 (1956)
- 83) O.H.Wheeler, P.H.Gore, J.Am. Chem. Soc. 78, 3363 (1956)
- 84) H.G.Aurich, Chem. Ber. 98, 3917 (1965)
- 85) Ich danke den Mitgliedern des Arbeitskreises Dimroth für
die Ueberlassung des Phenols.
- 86) F.Krückeberg, J.Prakt.Chem. 49, 321 (1894)
- 87) M.Schulz, U.Missol, J.Prakt.Chem. 316, 347 (1974)
- 88) C.A. 75, 35 142 b (1971)
- 89) Ich danke Herrn Dr.W.Ahrens für die Ueberlassung der
Hydrazone.
- 90) M.Kilner, J.N.Pinkney, J.Chem.Soc. A 1971, 2887
- 91) G.C.Stowell, J.Org.Chem. 36, 3055 (1971)
- 92) E.E.Ayling, L.E.Hinkel, J.Chem.Soc. 1931, 817
- 93) L.K.Evans, A.E.Gillam, J.Chem Soc. 1943, 565
- 94) R.Abell, J.Chem.Soc. 1953, 2834
- 95) E.Knoevenagel, R.Weißgerber, Ber.Deut.Chem.Ges. 26,
443 (1893)

Herrn Prof.Dr.Aurich

unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand,
danke ich für seine in zahlreichen Diskussionen
gewährte Unterstützung.

Lebenslauf

Geburtstag:	7.10.48
Geburtsort:	Koblenz
Eltern:	Kaufmann Karl Lotz und Liesel Lotz
1955-1959	Besuch der Volksschule in Koblenz
1959:	Wechsel zum Staatl.Hilda-Gymnasium,Koblenz
1967:	Abitur
WS 67/68:	Beginn des Chemiestudiums in Marburg
Nov.1969:	Vordiplom
Mai 1973:	Hauptdiplom
Okt.73 - Okt.74:	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.Aurich
Nov.74 - Dez.76:	Promotion

Während meines Studiums war ich mehrere Semester als studentische bzw.akademische Tutorin im Rahmen der Anfängerausbildung tätig.

Von Oktober 1974 bis Dezember 1976 erhielt ich ein Promotionsstipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

